d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO-11 593

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT

ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

Christian MICHOT
Ingénieur E.N.S.C.P.

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès-Sciences

Sujet de la Thèse : Greffage Radiochimique de l'Acrylonitrile sur le Polystyrène.

Soutenue le 3 Juin 1975 devant la Commission d'Examen

M. G. CHAMPETIER — Président

Mme A.-M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR
MM. A.F. BOYER
A. CHAPIRO
M. FONTANILLE
P. SIGWALT
— Examinateurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

AO-11 593

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT

ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ PARIS VI

par

Christian MICHOT

Ingénieur E.N.S.C.P.

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès-Sciences

Sujet de la Thèse : Greffage Radiochimique de l'Acrylonitrile sur le Polystyrène.

Soutenue le 3 Juin 1975 devant la Commission d'Examen

M.	G. CHAMPETIER	Président
Mme	A.-M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR	Examinateurs
MM.	A.F. BOYER	
	A. CHAPIRO	
	M. FONTANILLE	
	P. SIGWALT	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire sous Rayonnement du C.N.R.S., dirigé par Monsieur A. CHAPIRO. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour l'intérêt constant avec lequel il a suivi mon travail et les nombreux conseils qu'il m'a donnés tout au long de cette étude.

Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER, membre de l'Académie des Sciences, m'a fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur P. SIGWALT, à qui je dois d'avoir pu effectuer ce travail. J'adresse à l'un et à l'autre, ainsi qu'à Madame A.-M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, à Monsieur le Professeur M. FONTANILLE et à Monsieur F. BOYER mes très respectueux remerciements pour avoir bien voulu examiner et critiquer ma thèse.

J'ai pu bénéficier tout au long de sa préparation de l'aide matérielle du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France. Que Monsieur G. DELANNOY, son Directeur, en soit ici chaleureusement remercié.

Le lecteur remarquera au long du texte tout ce que je dois, tant sur le plan expérimental que théorique, à de nombreuses personnes. Je les en remercie toutes très vivement.

J'adresse également mes sincères remerciements à l'ensemble des chercheurs du laboratoire pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée, tout particulièrement à Madame A.-M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR pour l'intérêt constant avec lequel elle a suivi mon travail, et à Mademoiselle M. FOËX, pour les manipulations effectuées en commun et les nombreux et fructueux échanges de vues que nous avons pu avoir, sans oublier Madame F. DOUVILLE qui a très gentiment assuré la présentation dactylographiée de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548126_0024

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I. - GENERALITES

I.1. COPOLYMERES GREFFES ET GREFFAGE RADIOCHIMIQUE 1

I.2. CARACTERES CINETIQUES DU GREFFAGE RADIOCHIMIQUE DE MONOMERES VINYLIQUES 3

I.2.1. Cinétique de polymérisation radicalaire 3

I.2.2. Cas du greffage 3

I.2.3. Cas particulier du greffage de l'acrylonitrile 5

I.3. GREFFAGE RADIOCHIMIQUE DE MONOMERES VINYLIQUES SUR LE POLYSTYRENE 7

I.4. PEROXYDATION RADIOCHIMIQUE DES MACROMOLECULES ORGANIQUES 7

I.4.1. Peroxydation des molécules organiques 7

I.4.2. Peroxydation radiochimique 8

I.4.3. Radiolyse du polystyrène 10

I.4.4. Radiolyse du polystyrène en solution 11

I.5. SOLUBILITE DES COPOLYMERES GREFFES POLYSTYRENE-POLYACRYLONITRILE 12

CHAPITRE II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1. CARACTERISTIQUES DU POLYSTYRENE 14

II.2. MONOMERE 15

II.3. CONDITIONS D'IRRADIATION 15

II.4. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET CONDUITE DES EXPERIENCES DE GREFFAGE 15

II.4.1. Echantillons greffés par la méthode directe 15

II.4.1.1. Préparation des échantillons 15

II.4.1.2. Conduite des expériences de greffage 16

II.4.2. Echantillons greffés par la méthode de peroxydation 16

II.4.2.1. Préparation des échantillons 16

II.4.2.2. Conduite des expériences de greffage 16

II.5. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS GREFFES 17

II.6 METHODES DE FRACTIONNEMENT DES POLYMERES 17

II.6.1. Extraction sélective 17

II.6.2. Précipitation fractionnée 17

II.7. CARACTERISATION DES COPOLYMERES FORMES 18

II.7.1. Analyse infra-rouge 18

II.7.2. Analyse thermique différentielle 19

CHAPITRE III. - GREFFAGE PAR LA METHODE DIRECTE. RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1. GONFLEMENT DU POLYSTYRENE DANS L'ACRYLONITRILE 21

III.2. INFLUENCE DU TEMPS D'IRRADIATION 21

III.2.1. Premier lot de polystryène 21

III.2.2. Second lot de polystyrene 22

III.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU MONOMERE 23

III.4. INFLUENCE DU DEBIT DE DOSE 23

III.4.1. Premier lot de polystyrène 23

III.4.2. Second lot de polystyrène 24

III.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'IRRADIATION 24

III.6. EXTRACTION PAR LE TOLUENE DES PRODUITS D'IRRADIATION 25

III.6.1. Resultats de l'extraction 25

III.6.2. Analyse I.R. des produits de l'extraction 25

III.6.3. Rendement du greffage. Définition de G (disparition du polystyrène) et de G_p. 26

III.6.4. Estimation de G_p. 28

III.6.4.1. Influence de la concentration du monomère 28
III.6.4.2. Influence du débit de dose 28

CHAPITRE IV. - GREFFAGE PAR LA METHODE DE PEROXYDATION. RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1. GREFFAGE DU POLYSTYRENE NON PLASTIFIE 30
IV.1.1. Influence du temps de greffage 30
IV.1.1.1. Premier lot de polystyrène 30
IV.1.1.2. Second lot de polystyrène 30
IV.1.2. Influence de la dose de préirradiation 31
IV.1.3. Influence de l'intensité d'irradiation 33

IV.2. GREFFAGE DU POLYSTYRENE PLASTIFIE PAR LE CHLOROFORME 33
IV.2.1. Influence du temps de greffage 33
IV.2.2. Influence de la dose de préirradiation 34
IV.2.3. Influence de la concentration du plastifiant dans la phase préirradiée 35

IV.3. GREFFAGE DU POLYSTYRENE PLASTIFIE PAR LE BENZENE 36
IV.3.1. Influence du temps d'irradiation 36
IV.3.2. Influence de la dose de préirradiation 36

CHAPITRE V. - CARACTERISATION DES COPOLYMERES GREFFES POLYSTYRENE-POLYACRYLONITRILE OBTENUS PAR LA METHODE DIRECTE. RESULTATS EXPERIMENTAUX

V.1. FRACTIONNEMENT DES POLYMERES 38
V.1.1. Extraction fractionnée 38
V.1.2. Précipitation fractionnée avec le couple diméthylformamide-méthanol 39
V.1.3. Précipitation fractionnée avec le couple diméthylsulfoxyde-méthanol 40
V.1.3.1. Extraction par le diméthylsulfoxyde 40
V.1.3.2. Précipitation fractionnée diméthylsulfoxyde-méthanol 41

V.2. TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE DES COPOLYMERES GREFFES POLYSTYRENE-POLYACRYLONITRILE 43

V.3. LIMITES DE SOLUBILITE DES COPOLYMERES GREFFES POLYSTYRENE-POLYACRYLONITRILE 44
V.3.1. Solutions dans le diméthylformamide 45
V.3.2. Solutions dans le diméthylsulfoxyde 47

CHAPITRE VI. - DISCUSSION

VI.1. Première partie : GREFFAGE PAR LA METHODE DIRECTE 48
VI.1.1. Forme des courbes de greffage 48
VI.1.2. Paramètres influant sur la cinétique de greffage 49

VI.2. Deuxième partie : PREIRRADIATION DU POLYSTYRENE 61
VI.2.1. Mode de peroxydation du polystyrène non plastifié 61
VI.2.2. Mode de peroxydation du polystyrène plastifié 67

VI.3. Troisième partie : PROPRIETES DES COPOLYMERES GREFFES POLYSTYRENE-POLYACRYLONITRILE 73
VI.3.1. Solubilité des copolymères greffés polystyrène-polyacrylonitrile 73
VI.3.2. Structure des copolymères greffés polystyrène-polyacrylonitrile 75

CONCLUSION 79

INTRODUCTION

Peu d'études, jusqu'à présent, ont porté sur le greffage radiochimique du polystyrène. Ceci est peut-être dû au fait que cette réaction présente un rendement relativement faible, le polystyrène étant peu sensible aux radiations.

Nous avons utilisé pour notre étude les deux principales méthodes de greffage radiochimiques : la méthode dite "directe" et la méthode dite de "peroxydation". Le monomère à greffer était l'acrylonitrile.

La première méthode a permis de déterminer l'influence de divers paramètres (composition du mélange irradié, dose, débit de dose, température) sur la cinétique de greffage, et d'apprécier dans ces conditions le rendement radiochimique en radicaux du polystyrène.

Par la seconde méthode nous avons pu étudier de manière indirecte la radiolyse à l'air du polystyrène. La cinétique du greffage sur le polymère irradié permet d'apprécier la concentration en peroxydes formés dans le polystyrène. Nous avons cherché à déterminer les conditions dans lesquelles intervient une peroxydation en chaîne.

Dans ce qui suit, nous exposerons successivement les différents aspects de notre travail.

Nous rappellerons tout d'abord les caractères généraux du greffage et de la peroxydation radiochimiques des polymères et nous donnerons une revue des travaux effectués en ce domaine, mettant en jeu le polystyrène. Nous décrirons ensuite nos conditions expérimentales. Puis nous présenterons nos résultats sur le greffage direct et sur la peroxydation du polystyrène à l'état vitreux ou plastifié. Nous décrirons enfin quelques propriétés des copolymères greffés ainsi obtenus.

CHAPITRE I - GENERALITES

I. 1. COPOLYMERES GREFFES ET GREFFAGE RADIOCHIMIQUE

On appelle copolymères séquencés des copolymères dans lesquels les unités monomériques identiques se répètent en séquences relativement longues du type

A A A A A A B B B ---- B B A A A (a)

et copolymères greffés des macromolécules branchées du type

```
A A A A A A ---- A A A A
    B               B
    B               B                (b)
    B               B
    B               B
```

La séquence du monomère A dans (b) est le squelette ou le tronc et les branches B les greffons. La différence entre (a) et (b) est essentiellement un arrangement différent des segments homopolymériques dans la structure macromoléculaire, mais en fait les propriétés physiques et chimiques du copolymère sont davantage liées à la présence des séquences qu'à leur arrangement.

De très nombreuses méthodes ont été proposées pour la préparation de copolymères greffés. Ces méthodes ont été passées en revue dans plusieurs publications. Parmi les plus récentes, nous citerons l'article de CERESA dans "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (1). Parmi ces différentes méthodes l'utilisation des rayonnements ionisants a été particulièrement étudiée, la modification des polymères constituant d'une façon générale l'un des succès les plus importants de la chimie sous rayonnement au cours de ces dernières années.

Le rayonnement permet en effet d'introduire des sites actifs ioniques ou radicalaires dans des structures extrêmement peu réactives du point de vue de la chimie classique, le polytetrafluoroéthylène (PTFE) par exemple. Selon l'ouvrage de CHAPIRO (2), il existe quatre méthodes princi-

pales de greffage radiochimique :

1° - Le greffage par réticulation qui consiste à irradier en l'absence d'oxygène un mélange intime des deux polymères ;

2° - le greffage direct par irradiation simultanée en l'absence d'oxygène d'un polymère et du monomère à greffer ;

3° - le greffage par radicaux piégés dans lequel des radicaux piégés relativement stables sont formés par irradiation du polymère à l'état solide puis utilisés pour amorcer la polymérisation du monomère à greffer ;

4° - le greffage sur un polymère peroxydé par irradiation en présence d'oxygène. Les peroxydes macromoléculaires ainsi formés sont utilisés pour amorcer la polymérisation du monomère.

Les méthodes 2 et 4 sont celles qui ont été les plus étudiées car les rendements des deux autres méthodes sont généralement faibles. Chacune de ces méthodes peut être conduite soit en phase homogène, soit en phase hétérogène. Le greffage en phase homogène exige que l'on dispose d'un solvant commun pour le monomère, le polymère de départ et le copolymère greffé formé. La solution initialement homogène cesse généralement de l'être dès qu'un peu de greffé est formé et la cinétique de greffage est extrêmement compliquée. Ainsi l'irradiation d'une solution homogène de polyisobutylène de faible masse moléculaire dans le styrène s'accompagne d'une séparation de phase dès qu'un peu de polystyrène est formé en raison de l'incompatibilité des deux polymères (3). Paradoxalement le greffage hétérogène est souvent plus simple (4). Dans ce cas le polymère de départ à l'état solide est plongé dans le monomère qui diffuse dans celui-ci, la réaction se déroulant dans le polymère gonflé (2). Plusieurs complications peuvent se présenter. Le renouvellement du monomère consommé par la polymérisation se fait par diffusion dans le solide de nouvelles molécules de monomère et si cette diffusion est lente, la réaction de greffage pourra être contrôlée par l'étape de diffusion du monomère. Dans ces conditions, les produits obtenus ne

seront plus homogènes et dans le cas d'un film de polymère plongé dans un bain de monomère, le greffage peut être limité à une couche superficielle comme le montre clairement le système styrène-polytetrafluoroéthylène (5).

I.2. CARACTERES CINETIQUES DU GREFFAGE RADIOCHIMIQUE DE MONOMERES VINYLIQUES

I.2.1. Cinétique de polymérisation radicalaire

Il est à présent bien établi que la polymérisation radicalaire procède par une réaction en chaîne comportant les étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison.

En admettant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire pour les radicaux libres $R^{\cdot}$ et en supposant les chaînes longues, on aura pour la vitesse de polymérisation :

$$-\frac{d(M)}{dt} = v_p = k_p (R^{\cdot})(M) = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} v_a^{1/2} (M)$$

où (M) est la concentration du monomère

v_a la vitesse d'amorçage

k_p et k_t les constantes de vitesse de propagation et de terminaison.

On voit que la réaction est d'ordre 0,5 par rapport à la vitesse d'amorçage et d'ordre 1 par rapport à la concentration du monomère.

I.2.2. Cas du greffage

L'expression précédente devrait s'appliquer directement, de sorte que pour le greffage direct où les radicaux d'amorçage sont produits à une vitesse proportionnelle au débit de dose I, on aurait :

$$v_a = \Gamma^{\cdot} I$$

$$v_g = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \Gamma^{\cdot 1/2} I^{1/2} (M)$$

Pour le greffage par peroxydes macromoléculaires de concentration (P),

la vitesse d'amorçage est proportionnelle à la concentration en peroxydes

$$v_a = k_f (P)$$

$$v_g = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} k_f^{1/2} (P)^{1/2} (M)$$

La concentration en peroxydes est une fonction croissante de la dose, initialement linéaire pour les hydrocarbures liquides et certains polymères comme le polypropylène (6, 7). D'une façon générale on aurait :

$$(P) = A D^{\gamma} \text{ où } D \text{ est la dose et } v_g \propto D^{\gamma/2}$$

En réalité la réaction est beaucoup plus complexe. La diffusion du monomère intervient dans de nombreux cas. D'autre part, dans ces systèmes visqueux les conditions d'état stationnaire sont rarement réalisées par suite d'une faible mobilité des chaînes croissantes ou d'une précipitation des chaînes ce qui conduit à un ralentissement de la réaction de terminaison et se traduit par des masses moléculaires très élevées et des exposants de la vitesse d'amorçage supérieurs à 0,5 :

$$v_g \propto I^{\delta} \text{ pour le greffage direct ou}$$

$$v_g \propto (P)^{\delta} \qquad 0,5 < \delta < 1.$$

Cette manifestation de "l'effet de gel" particulièrement étudié dans le cas du méthacrylate de méthyle (8, 9) est tellement générale que l'on peut considérer que lorsque l'ordre déterminé expérimentalement est égal à 0,5, ceci résulte vraisemblablement de phénomènes de compensation.

Un exemple typique est fourni par le greffage direct du styrène en solution dans le méthanol sur le polyéthylène haute densité qui a été étudié par ODIAN et coll. (10). Ces auteurs ont montré que la vitesse glo-

bale de greffage augmente lorsqu'on dilue le monomère. Cet effet qui s'accompagne de l'augmentation des masses moléculaires est dû au ralentissement de la terminaison par précipitation des branches greffées et occlusion de l'extrémité radicalaire. A une concentration donnée en monomère, la vitesse de greffage est cependant d'ordre 0,5 par rapport à l'intensité d'irradiation, bien que l'état stationnaire ne soit pas atteint.

D'une façon générale on aura :

$$v_g \propto P^{\delta} \qquad 0,5 < \delta < 1$$

et l'appréciation de la vitesse de greffage permettra une mesure relative de (P), d'où la possibliité d'étudier l'influence d'une variation des paramètres de l'irradiation sur la peroxydation (intensité, dose, température...).

Si l'accumulation des peroxydes est proportionnelle à la dose d'irradiation, on aura simplement

$$v_g \propto (\text{Dose})^{\delta}$$

Si la loi d'accumulation est plus complexe :

$$(P) \propto (\text{Dose})^{\gamma}$$

$$v_g \propto (\text{Dose})^{\delta\gamma} = (\text{Dose})^{\alpha}$$

On remarque que $(\delta\gamma) > 1$ signifie nécessairement que $\gamma > 1$.

I. 2. 3. Cas particulier du greffage de l'acrylonitrile

La polymérisation de l'acrylonitrile présente, quelque soit le mode d'amorçage (11, 12, 13, 14), certaines particularités liées au fait que le monomère est un précipitant pour son polymère. Ces anomalies disparaissent d'ailleurs quand la polymérisation est conduite en solution homogène (15). Des anomalies analogues ont été observées pour d'autres polymérisations hétérogènes (chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, éthylène). Dans le cas de l'acrylonitrile l'exposant α dans la relation $v_g = K I^{\alpha}$ est proche

de 0,8. On retrouve des caractères analogues lors du greffage de l'acrylonitrile. De plus l'énergie globale d'activation de la réaction de greffage $(E_a)_g$ est sensible au phénomène d'occlusion de l'extrémité radicalaire. Cela introduit un terme négatif important en raison du contrôle par diffusion de la terminaison. Nous avons regroupé dans le tableau suivant les données de la littérature, concernant les valeurs de α, ordre de la réaction par rapport à I et de $(E_a)_g$, obtenues pour le greffage de l'acrylonitrile (AN) sur divers polymères :

Polymère tronc	Méthode	Conditions particulières du greffage	α	$(E_a)_g$ en kcal.mole^{-1}	Ref.
Polyéthylène	Directe	Solution dans le DMF	0,5	-	16
Polyéthylène	Peroxydation		0,74	9 } T>110°C 9,3 } T>110°C	17 19 18
				17,4 } T<110°C 17,5 } T<110°C	18 19
Polypropylène	Peroxydation	$v_g = KD^{0,65}$	0,6	9,5	19
Triacétate de cellulose	Peroxydation	Phase vapeur $v_g = KD$	-	10,3 (T>40°C)	20
P V C	Directe		0,7	7	21

Les deux méthodes de greffage radiochimique mentionnées plus haut ont également été utilisées pour le greffage de l'acrylonitrile sur le caoutchouc naturel, le polyméthacrylate de méthyle, des polyacrylates, l'alcool polyvinylique, le polytetrafluoroéthylène etc... (2).

I. 3. GREFFAGE RADIOCHIMIQUE DE MONOMERES VINYLIQUES SUR LE POLYSTYRENE

Peu d'informations existent sur la copolymérisation greffée amorcée par les radiations, mettant en jeu le polystyrène. La faible valeur du rendement en radicaux libres (G_R) du polystyrène permet de prévoir à priori que ces réactions se produisent avec une efficacité réduite. Le greffage direct de l'acrylonitrile sur le polystyrène a été examiné (22). La réaction est conduite en irradiant le polymère dans le monomère pur ou dans un mélange de celui-ci et de méthanol. L'acrylonitrile et l'acrylamide ont été greffés sur le polystyrène peroxydé par irradiation (23). La peroxydation du même polymère a été également réalisée en irradiant, en présence d'air, une solution de polystyrène dans le chloroforme (24). Dans ces conditions on obtient un rendement de peroxydation beaucoup plus élevé qu'en irradiant le polymère solide. Ce résultat provient d'une action "indirecte" mettant en jeu les produits de la radiolyse du solvant. Le polymère est utilisé pour amorcer la copolymérisation greffée du styrène, de l'acrylonitrile et du méthacrylate de méthyle (25). La méthode utilisant les radicaux piégés a également été utilisée pour greffer l'acrylonitrile sur le polystyrène (26). Signalons enfin que le polystyrène a été co-réticulé avec le polyéthylène en irradiant un mélange mécanique intime de ces deux polymères (27). Le même résultat a été obtenu avec le polyméthacrylate de méthyle en irradiant un film obtenu à partir d'une solution mixte de ces deux polymères (16).

I. 4. PEROXYDATION RADIOCHIMIQUE DES MACROMOLECULES ORGANIQUES

I. 4.1. Peroxydation des molécules organiques

La plupart des études sur la cinétique et le mécanisme de peroxydation des molécules organiques reposent sur un schéma qui a été développé initialement par BOLLAND[28,29]. Ce schéma pourrait expliquer la plupart des caractères cinétiques de l'oxydation des oléfines. Il fut ensuite étendu aux hydrocarbures saturés puis à l'oxydation de polymères. Le schéma en l'absence d'inhibiteurs ou d'accélérateurs est le suivant :

Amorçage (1) Production de radicaux $R^{\cdot}$

(2) $R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot}$

Propagation (3) $RO_2^{\cdot} + RH \longrightarrow RO_2H + R^{\cdot}$

Terminaison (4) $2\ R^{\cdot} \longrightarrow$

(5) $R^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \longrightarrow$ } produits inertes

(6) $2\ RO_2^{\cdot} \longrightarrow$

Si l'on admet l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire pour les deux types de radicaux, on déduit de ce schéma des expressions définissant par exemple l'énergie d'activation globale et la longueur de la chaîne cinétique. Ces expressions ont été vérifiées dans de très nombreux cas, en particulier pour l'oxydation du linoléate d'éthyle par BOLLAND (30, 31) en présence ou en l'absence de peroxyde de benzoyle, et de la tetraline (32) par WOODWARD et MESROBIAN.

I.4.2. Peroxydation radiochimique

DURUP et coll. (33, 34) ont montré que la peroxydation radiochimique du cumène se produit par un processus radicalaire en chaîne.

Le schéma cinétique est identique à celui de la peroxydation photochimique. Il n'y a donc pas de phénomène spécifique dû au rayonnement ionisant. Il en est de même lors de la peroxydation radiochimique du cyclohexène et de la tetraline. Dans ces exemples, la réaction de propagation est favorisée par la présence d'un hydrogène mobile dans la molécule de l'hydrocarbure.

BACH et SARAEVA (35, 36) ont étudié l'oxydation de paraffines linéaires, de l'alcool isopropylique, du méthanol etc... Ils ont montré que le mécanisme de la réaction dépendait de la température.

Aux températures élevées les rendements radiochimiques en produits d'oxydation (hydroperoxydes, composés carbonylés, alcools, acides,

esters, etc...) augmentent avec la température et diminuent avec le débit de dose. On retrouve donc pour ces températures le schéma classique de l'hydroperoxydation : la terminaison se fait par l'interaction des radicaux $RO_2^{\cdot}$. A des températures moins élevées, les rendements radiochimiques des produits d'oxydation varient très peu avec la température et ne dépendent pas du débit de dose.

L'existence de ces deux domaines se traduit par une cassure sur le diagramme d'Arrhénius, représentant Log G = K/T où G est le rendement en peroxydes. Cette cassure se manifeste à une température d'autant plus basse que le débit de dose est plus faible.

Dans le cas des polymères les radicaux formés ($P^{\cdot}$ ou $PO_2^{\cdot}$) par radiolyse peuvent rester piégés. Ces radicaux ont été décelés par résonance paramagnétique électronique (R P E) (37). Ils peuvent aussi se combiner ou amorcer une chaîne de peroxydation. Un cas relativement clair est celui du polypropylène préirradié à l'air qui a été étudié par CHAPIRO et CZVIKOVSZKY (38). Ces auteurs ont montré qu'au-dessus de 0° le rendement en peroxydes augmente avec la température. Au-dessous de 0° la peroxydation est indépendante de la température et les auteurs ont montré que les centres actifs formés étaient, dans ce cas, des radicaux piégés. Or la température de transition vitreuse du polymère est voisine de 0°. Il semble donc que la chaîne de peroxydation ne puisse se propager dans le polymère vitreux où la mobilité des segments macromoléculaires est réduite.

De même FOËX (39) a montré que la peroxydation du polychlorure de vinyle était une réaction en chaîne courte au-dessus du point de transition vitreuse du polymère. Dans ces deux derniers travaux la quantité de peroxydes (ou de radicaux) formés dans l'irradiation était mesurée indirectement en utilisant le polymère irradié pour amorcer la polymérisation, c'est-à-dire en fait le greffage d'un monomère vinylique.

La façon la plus commode d'étudier l'oxydation d'un polymère consiste à séparer la création des radicaux de l'étape d'oxydation elle-même. FISCHER (40) et NEUDORFL (41, 42, 43) ont étudié ainsi la séquence

d'oxydation pour plusieurs polymères vinyliques, le polyoxyde d'éthylène et une paraffine. Les radicaux sont créés par irradiation sous vide et accumulés à une concentration suffisante pour être mesurée par R P E. L'étude des spectres confirme immédiatement les réactions (1) et (2) du processus d'oxydation. La longueur de la chaîne cinétique est obtenue par mesure de la consommation d'oxygène. Cette consommation peut être calculée sur le modèle d'une migration du radical R° par la réaction (3) selon un processus de "marche au hasard" ("Random Walk").

I.4. 3. Radiolyse du polystyrène

Le polystyrène est un des polymères les plus stables à l'irradiation et des doses très élevées sont nécessaires pour produire des modifications appréciables de ses propriétés. L'intérêt particulier de la radiolyse du polystyrène réside dans le fait que la molécule de ce polymère contient un nombre élevé de noyaux benzéniques dont l'action "protectrice" dans de nombreux processus radiochimiques est bien connue. Les intermédiaires réactifs obtenus par irradiation du polystyrène sous vide, au sujet desquels on a le plus d'informations sont des radicaux libres et leur nature de même que leur comportement ont été définis par des études de R P E (44, 45). Les radicaux de type cyclohexanediényle et benzyle sont formés avec des rendements initiaux G_R = 0,01 à 0,2 (46). Des tentatives d'identification des mécanismes de réaction ont été effectuées à l'aide de ces intermédiaires. Les modifications chimiques les plus importantes sont l'insaturation (G = ?), la réticulation (G = 0,02 à 0,05) et le dégagement d'hydrogène (G = 0,02 à 0,03). CHARLESBY (47, 48) a tenté d'appliquer au polystyrène le traitement statistique de la réticulation radio-induite. L'ensemble des traitements théoriques récents de ce problème suppose que la réticulation se produise au hasard et de plus que son rendement G(X) est indépendant de la dose (49). Par contre KELLS et coll. (50) ont observé une légère augmentation de G(X) avec la dose et l'attribuent à l'addition de radicaux libres sur les doubles liaisons formées durant l'irradiation. La réticulation est indépendante de la température (88) entre -196° et 65°C mais cesse complètement à la température de transition ⟶

vitreuse ($\sim$ 100°C). Cet effet de la température est à l'opposé de ceux observés dans le polyéthylène (51) et le PVC (52) qui sont réticulés à des températures supérieures à T_v.

L'effet de l'irradiation à l'air du polystyrène a été étudié par CHAPIRO (2). Cet auteur a montré qu'une dégradation oxydante pouvait se produire dans ces conditions. KORETSKII et ZUBKOV (53) ont déduit des résultats de SEARS et PARKINSON (54) que, durant l'irradiation à l'air ou dans l'oxygène, des espèces actives étaient formées et que l'énergie leur était transferrée pour accélérer les processus d'oxydation. Un tel mécanisme rend compte de l'absence d'effet de la température observée pour l'oxydation radio-induite. Les résultats de CZVIKOVSZKY (38) vont également dans ce sens. GUNDER et KODA (55) ont observé une grande similitude entre les oxydations induites par les rayons γ et U.V. et identifié dans le polystyrène irradié par des mesures I.R. des hydroperoxydes et des produits hydroxylés.

I.4. 4. Radiolyse du polystyrène en solution

Une revue générale des travaux effectués dans ce domaine a été publiée par HENGLEIN et SCHNABEL (56). La radiolyse des solutions de polystyrène a été examinée par plusieurs groupes d'auteurs, qui ont généralement suivi l'avancement de la réaction par viscosimétrie. WALL et MAGAT (57) ont irradié des solutions diluées de polystyrène dans divers solvants. Une diminution de la viscosité de la solution est observée dans tous les cas quand les irradiations sont conduites à l'air ; en l'absence d'oxygène, la viscosité demeure pratiquement constante dans le domaine de doses examiné. La réaction est plus rapide lorsque le polymère est dissous dans le tetrachlorure de carbone que dans le benzène ou le toluène et présente un post-effet important. La chute de viscosité après irradiation à l'air est attribuée à une dégradation oxydante du polymère amorcée par les radicaux libres produits dans la radiolyse du solvant. La dégradation oxydante du polystyrène a été plus récemment examinée par CHAPIRO et coll (58), DURUP (25, 59, 60, 61) et ABADIE (62) qui ont étudié un grand nombre de

caractéristiques cinétiques de cette réaction. FOX (63) a examiné l'influence d'agents protecteurs variés sur la cinétique de dégradation. Une dégradation notable a également été observée en l'absence d'oxygène pour de très grandes doses de radiation (58, 59). HENGLEIN et SCHNEIDER (64, 65) ont examiné la radiolyse du polystyrène à diverses concentrations et trouvé que, dans certains solvants le polymère était dégradé aux faibles concentrations alors qu'il était réticulé aux plus fortes concentration ; par contre dans d'autres solvants une chute de la viscosité se produisait dans tout le domaine de concentrations examiné.

I.5. SOLUBILITE DES COPOLYMERES GREFFES POLYSTYRENE-POLYACRYLONITRILE

La théorie de FLORY de solubilité des polymères a été étendue au cas des copolymères. TOPCHIEV et coll. (66) en ont proposé un développement mathématique. CORDIER (67) a étudié le fractionnement d'un copolymère greffé polystyrène-polyisobutylène sur la base de cette théorie. Cette dernière met en évidence le fait suivant : les méthodes de fractionnement en masses moléculaires propres aux homopolymères ne peuvent être appliquées aux copolymères que dans le mesure où on utilise un couple solvant-précipitant insensible à la composition. FUCHS (68, 69) a étudié le rôle joué par le couple solvant-précipitant et a pu dégager les critères expérimentaux conduisant préférentiellement à un fractionnement en masses moléculaires ou en compositions.

Dans le cas des copolymères greffés, une étude systématique de leur fractionnement a été présentée par GALLOT (70). Cet auteur a examiné plus particulièrement le cas de copolymères du styrène et du méthacrylate de méthyle et a considéré différents paramètres : dimensions respectives du squelette et des greffons, composition, polydispersité.

Nous n'avons que peu d'informations sur le fractionnement de copolymères polystyrène (PSt) - polyacrylonitrile (PAN). Les phénomènes de séparation de phase des copolymères statistiques PSt-PAN en solution ont été étudiés par TERAMACHI et coll. (71, 72) et leur fractionnement

en composition chimique a pu être réalisé. Rappelons également que SHIMURA et coll. (73) se sont intéressés à la précipitation fractionnée pour le couple chloroforme-méthanol, d'un copolymère azéotrope du styrène et de l'acrylonitrile.

Par ailleurs la solubilité des copolymères polystyrène-polyacrylonitrile doit être reliée aux aspects particuliers de la solubilité du polyacrylonitrile. Celle-ci ne peut être correllée avec la densité d'énergie cohésive (74) et il ne semble pas qu'on puisse l'expliquer par la formation de liaisons hydrogène, mais plutôt d'interactions dipôle-dipôle très fortes (75). Ces interactions rendent difficile dans notre étude l'isolement du copolymère greffé polystyrène-polyacrylonitrile puisque le greffage radiochimique étudié conduit à un mélange d'homopolymère polyacrylonitrile et de copolymère greffé polystyrène-polyacrylonitrile. Signalons à ce sujet une méthode originale de séparation d'un copolymère greffé de l'homopolymère correspondant aux greffons qui fait appel à une réticulation réversible du polymère tronc (76).

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1. CARACTERISTIQUES DU POLYSTYRENE

Nous avons utilisé un polystyrène "cristal" commercial préparé par polymérisation en suspension et ne contenant pas d'additifs (celui-ci nous a été aimablement fourni par le CERCHAR, référence PSS 171). Sur ce polymère ont été effectuées les déterminations suivantes :

- monomère résiduel (dosage par une solution $BrK - BrO_3K$) = 0,04 à 0,05 % ;
- matières volatiles (perte de poids après un traitement de 24 heures à 200°C) = 0,33 à 0,38 %.

Deux lots de polystyrène de même référence ont été utilisés. Le premier lot s'est révélé partiellement peroxydé. Le second, plus frais, mais également peroxydé a par la suite été stocké à l'abri de la lumière. Le polystyrène se présente sous la forme de microbilles de diamètre moyen 550 µ.

Les masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ de ces deux lots ont été déterminées par osmométrie. Les mesures, effectuées dans le toluène à 35°C à l'aide d'un osmomètre automatique de Hallikainen Instruments ont donné les résultats suivants :

Lot I : $\overline{M}_n = 152\,000$

Lot II : $\overline{M}_n = 95\,000$

Des mesures de viscosité ont été effectuées en solution benzénique à 25°C ; la masse moléculaire a été déduite de l'indice de viscosité limite ($[\eta]$) à l'aide de la réaction :

$$[\eta] = 1,54 \times 10^{-4}\ \overline{M}_n^{\,0,73} \qquad \text{(réf. 77)}$$

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Lot I : $[\eta] = 1,1$

Lot II : $[\eta] = 0,605$

D'où on tire :

Lot I : $\overline{M}_n = 190\,000$

Lot II : $\overline{M}_n = 84\,000$

Des mesures de chromatographie par perméation de gel effectuées sur le lot II ont donné :

$$\overline{M}_n = 105\,000$$

Nous avons finalement retenu pour $\overline{M}_n$ les valeurs déterminées par osmométrie.

II. 2. MONOMERE

Nous avons utilisé l'acrylonitrile de la Société UGILOR, stabilisé par 50 ppm d'hydroquinone. Le monomère était distillé deux fois à la pression atmosphérique $\left[T_{eb}\ (760\ mm\ Hg) = 78°C\right]$, puis stocké à basse température sur tamis moléculaire, pour éliminer les traces d'humidité.

II. 3. CONDITIONS D'IRRADIATION

Les irradiations étaient effectuées à l'aide des rayons gamma des sources de cobalt-60 de 400 et 2 000 curies du laboratoire. Les échantillons étaient placés dans des tubes en pyrex situés à différentes distances de la source. Les irradiations avaient lieu à la température de la salle d'irradiation (20°C) ou à des températures plus élevées (40 et 60°C). Dans ce dernier cas, les tubes d'irradiations étaient placés dans des vases Dewar, thermostatés par une circulation d'eau chaude.

Les débits de dose étaient mesurés dans chaque position. La dosimétrie était basée sur l'oxydation des ions ferreux du sel de Mohr en solution acide avec $G_{Fe^{+++}} = 15,5$. Les ions ferriques étaient dosés par spectrophotométrie à 304 nm.

II. 4. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET CONDUITE DES EXPERIENCES DE GREFFAGE

II. 4. 1. Echantillons greffés par la méthode directe

II. 4. 1.1. Préparation des échantillons

Environ 2 g de polymère étaient introduits dans des tubes de pyrex et dégazés sous vide secondaire ($< 10^{-4}$ Torr). Le monomère dégazé était distillé dans les tubes contenant le polymère maintenus dans l'azote liquide. Puis les tubes étaient scellés sous vide secondaire. Pour éviter

que les microbilles de polymère ne sautent au réchauffement, le monomère était fondu sur le polymère congelé. Lorsque le meilleur contact polymère-monomère était réalisé, les tubes étaient placés dans un thermostat à 25°C, à l'abri de la lumière (cette température est proche de la température d'irradiation la plus couramment utilisée soit 20°C) et maintenus ainsi pendant 30 heures pour assurer une homogénéisation du milieu.

Le poids exact de monomère utilisé était déterminé par double pesée du ballon dans lequel il était dégazé, avant et après sa distillation dans le tube réactionnel.

II. 4.1.2. Conduite des expériences de greffage

Les échantillons ainsi préparés étaient ensuite immédiatement irradiés pendant des temps variables.

II. 4.2. Echantillons greffés par la méthode de peroxydation

II. 4.2.1. Préparation des échantillons

La préparation était différente suivant que le polystyrène était préirradié à l'air seul ou en présence d'additifs. Dans le premier cas environ 2 g de polymère étaient introduits dans des tubes de pyrex puis irradiés. Dans le second cas, le polystyrène était gonflé par un additif, puis irradié ; suivant l'additif et sa concentration, le gonflement du polymère était effectué en phase vapeur (chloroforme) ou en phase liquide (chloroforme et benzène). Lorsque le gonflement était effectué en phase vapeur, la surface d'adsorption était notablement augmentée par formation d'un lit de polymère. Les tubes contenant les échantillons polystyrène (environ 2 g) -additif étaient scellés à l'air pour éviter les pertes en additif au cours du gonflement et au cours de l'irradiation.

II. 4.2.2. Conduite des expériences de greffage

Lors des expériences effectuées en présence d'additifs, la phase préirradiée était placée sous vide primaire (10^{-2} Torr) à 40°C pendant un temps bien défini afin de réduire la concentration de l'additif jusqu'à une valeur fixée. Le temps de traitement à 40°C était fonction de l'additif et de sa concentration dans le polystyrène.

Le polystyrène préirradié était ensuite placé sous vide secondaire ($<10^{-4}$ Torr), puis le monomère était introduit dans les tubes contenant le polymère de la même façon que précédemment (voir 4.1.1.). Les échantillons ainsi préparés étaient placés dans un bain d'huile thermostaté à 80°C pendant des temps variables.

II.5. TRAITEMENT DES ECHANTILLONS GREFFES

Les tubes contenant les échantillons greffés étaient ouverts après un temps donné et leur contenu immédiatement dissous dans le diméthylformamide (DMF) à température ambiante. La dissolution complète nécessitait environ 24 heures. Le polymère était reprécipité par un large excès de méthanol de manière à donner naissance à une poudre fine (78). Le précipité était filtré, puis séché jusqu'à poids constant.

II.6. METHODES DE FRACTIONNEMENT DES POLYMERES

La séparation et l'identification des produits de l'irradiation (échantillons greffés par la méthode directe) comportaient deux phases successives.

II.6.1. Extraction sélective

Le polystyrène n'ayant pas participé à la réaction était extrait par le toluène à température ambiante (solution à 1 %). Le résidu était isolé de la solution par centrifugation. L'analyse infra-rouge, sur laquelle nous reviendrons plus loin en II.7.1. a montré que l'extrait était constitué de polystyrène pur. Le détail de ces extractions est donné en III.6.1.

II.6.2. Précipitation fractionnée

Le résidu de l'extraction par le toluène peut en principe contenir le copolymère greffé et du polyacrylonitrile homopolymère formé sous rayonnement. Le fractionnement de ce résidu peut permettre d'isoler le polyacrylonitrile éventuellement présent.

Une série d'extractions par des mélanges toluène-DMF progressivement enrichis en DMF et la précipitation fractionnée par le couple solvant-non solvant (DMF-méthanol) n'ont pas donné les résultats escomptés.

La méthode de fractionnement que nous avons finalement retenue peut se décomposer elle-même en deux étapes :

- l'extraction du résidu précédent par le diméthylsulfoxide (DMSO) à température ambiante. L'extrait est constitué du polyacrylonitrile et des fractions du copolymère les plus riches en polyacrylonitrile.

- la précipitation fractionnée de ce dernier extrait par le couple solvant-non solvant (diméthylsulfoxide-méthanol).

II. 7. CARACTERISATION DES COPOLYMERES FORMES

II. 7.1. Analyse infra-rouge (*)

La proportion relative de chacun des deux motifs monomériques était déterminée par analyse infra-rouge. Les spectres ont été établis sur un appareil PERKIN-ELMER 457.

Les deux homopolymères, polystyrène et polyacrylonitrile, obtenus radiochimiquement en masse, se présentent sous forme de poudres friables (après dissolution dans le DMF puis reprécipitation par le méthanol) : ils se prêtent par conséquent à la réalisation, par broyage, de mélanges homogènes. Les spectres d'absorption infra-rouge sont enregistrés à partir de pastilles de bromure de potassium (KBr) dans lesquelles sont dispersés les polymères à analyser. La composition est déterminée par comparaison sur le même spectre de la densité optique pour des longueurs d'onde caractéristiques de chacun des deux polymères. La figure 1 donne les spectres d'absorption des deux homopolymères et indique les longueurs d'onde retenues pour les dosages. Celles-ci correspondent :

- pour le polyacrylonitrile à la vibration de la liaison - C≡N. La longueur d'onde 2 245 cm^{-1} est caractéristique des nitriles d'alkyle saturés.

- pour le polystyrène aux vibrations de déformation hors du plan de

---

(*) Je remercie ici Madame J. PERICHON pour sa collaboration technique très efficace.

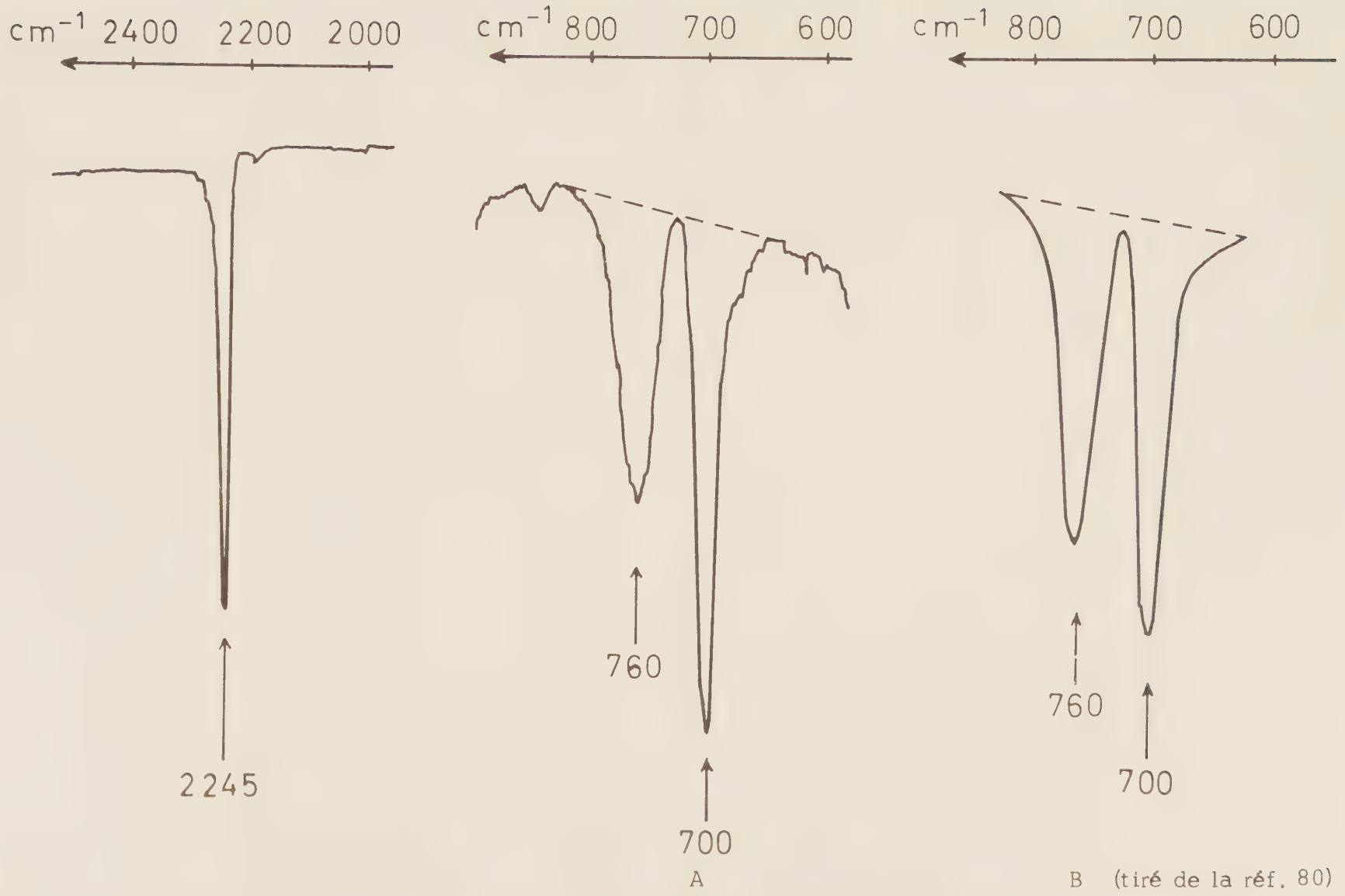


Figure 1 : Spectre d'absorption I.R. d'un copolymère polystyrène-polyacrylonitrile.
A : Copolymère obtenu radiochimiquement en masse.
B : Copolymère obtenu radiochimiquement en solution dans le diméthylformamide.

la liaison - CH. Les longueurs d'onde 760 cm^{-1} et 700 cm^{-1} sont caractéristiques du groupe phényl mono-substitué. Ceci correspond aux indications générales données par BELLAMY (79). Grâce à la finesse de ces bandes, il était possible d'utiliser les rapports de leurs hauteurs. La figure 2 représente les courbes d'étalonnage obtenues en portant les rapports

$$\frac{\text{D. O. } 2\,245\ cm^{-1}\ (PAN)}{\text{D. O. } 700\ cm^{-1}\ (PSt)} \quad \text{et} \quad \frac{\text{D. O. } 2\,245\ cm^{-1}\ (PAN)}{\text{D. O. } 760\ cm^{-1}\ (PSt)} \quad \text{ou}$$

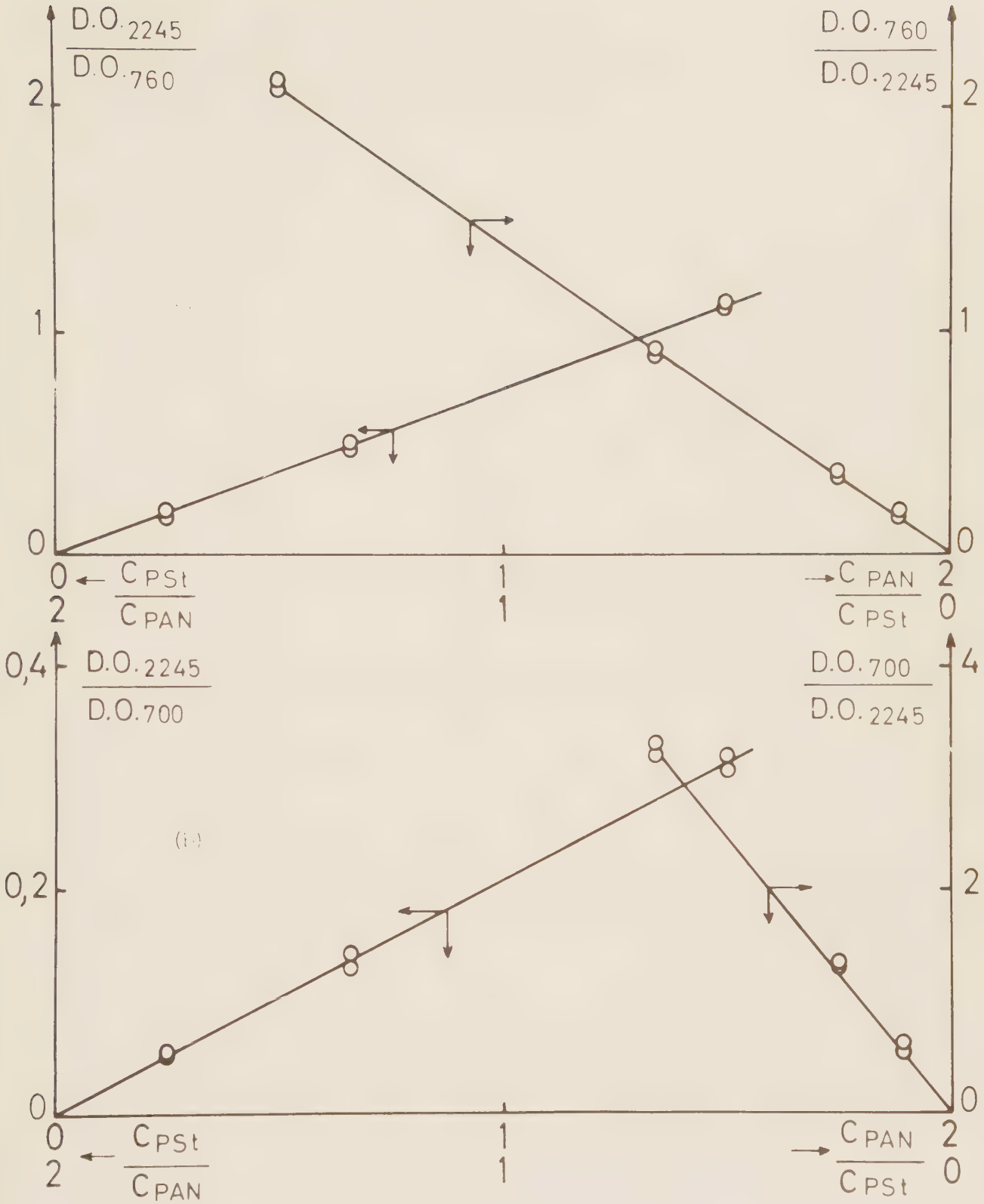
leurs inverses en fonction de la composition des mélanges synthétiques des polymères. Ces deux déterminations de la composition des polymères conduisent à des résultats très proches (moins de 3 à 4 % d'écart en général). Précisons que ces déterminations sont possibles lorsque les polymères sont obtenus en masse. Lorsque le polystyrène est obtenu en solution dans le DMF, la bande d'absorption à 700 cm^{-1} est déformée, et par ailleurs le rapport

$$\frac{\text{D. O. } 700\ cm^{-1}}{\text{D. O. } 760\ cm^{-1}}$$

est notablement modifié. Les déterminations de la composition de copolymères polystyrène-polyacrylonitrile obtenus en solution dans le DMF sont erronées et conduisent à des résultats incompatibles avec ceux donnés par la microanalyse de ces derniers polymères (82).

II. 7.2. Analyse thermique différentielle

Les thermogrammes des copolymères réduits en poudre fine ont été enregistrés sur un appareil DU PONT 900, Rappelons que l'analyse thermique différentielle permet de repérer les phénomènes thermiques qui se produisent dans l'échantillon grâce à la mesure des écarts de température entre une substance référence et l'échantillon au cours d'un chauffage programmé.



Figures 2 (a) et (b) :

Courbes d'étalonnage des mélanges polystyrène-polyacrylonitrile.

La figure 3 indique la méthode utilisée pour définir, à partir des thermogrammes enregistrés, la température de transition vitreuse des copolymères polystyrène-polyacrylonitrile.

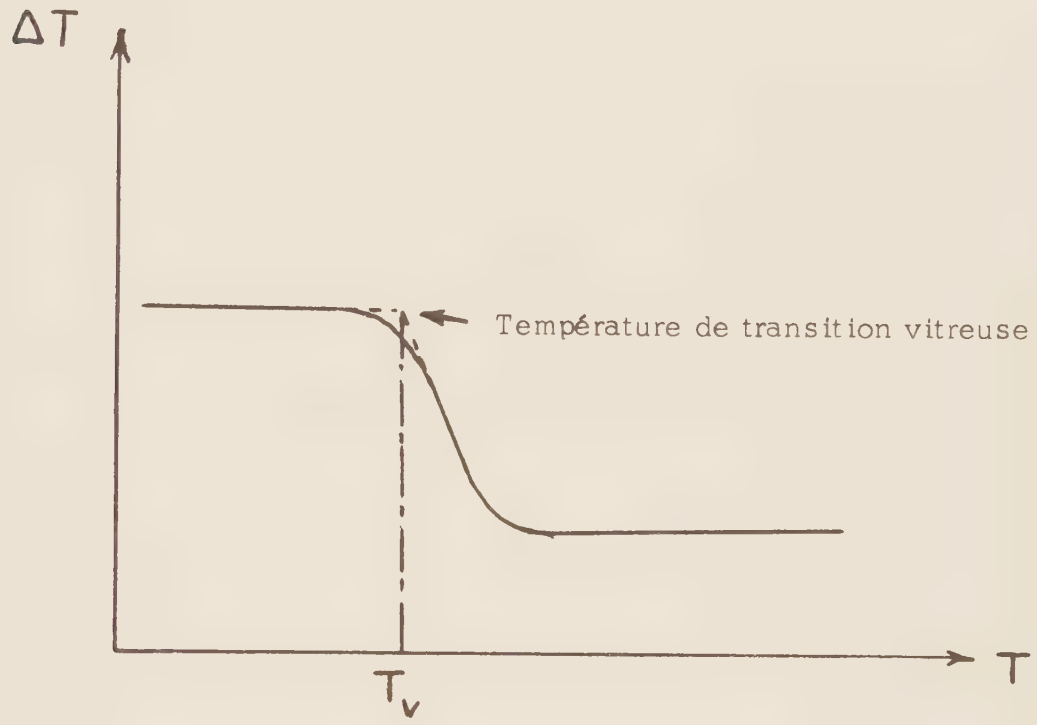


Figure 3 : Exploitation des diagrammes d'analyse thermique différentielle.

CHAPITRE III

GREFFAGE PAR LA METHODE DIRECTE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

III. 1. GONFLEMENT DU POLYSTYRENE DANS L'ACRYLONITRILE

Nous avons déterminé le domaine des compositions dans lequel les mélanges polystyrène (PSt) - acrylonitrile (AN) donnaient une phase gonflée homogène. Cette étude a été effectuée à 25°C, sur des échantillons préparés suivant la méthode décrite en II. 4.1.1.

La phase gonflée homogène est obtenue après 20 heures de contact pour les mélanges polystyrène-acrylonitrile contenant de 30 à 52 parties d'acrylonitrile, pour 100 parties de polystyrène. En dehors de ces concentrations limites intervient une séparation de phases due à un excès de l'un des deux constituants ; les mélanges polystyrène-acrylonitrile maintenus jusqu'à 800 heures à 25°C restent hétérogènes. Précisons qu'une élévation de la température de gonflement de 25°C à 40°C ne permet pas d'élargir le domaine des compositions défini plus haut et permet seulement de diminuer le temps d'homogénéisation : 8 heures à 40°C. Précisons enfin que les deux lots de polystyrène étudiés conduisent aux mêmes résultats.

III. 2. INFLUENCE DU TEMPS D'IRRADIATION

L'étude de l'influence du temps d'irradiation sur la conversion de l'acrylonitrile a été effectuée avec des systèmes polymère-monomère de composition initiale suivante : polystyrène 100 parties, acrylonitrile 43 parties.

III. 2. 1. Premier lot de polystyrène

La courbe de conversion de l'acrylonitrile obtenue à 20°C, pour un débit de dose de 32 rad.mn^{-1}, est représentée sur la figure 4.

Dans une première phase, le taux de conversion augmente proportionnellement au temps d'irradiation, jusqu'à des taux de 50-60 %. La "vitesse de conversion", définie comme la pente de cette partie linéaire de la courbe de conversion, reste constante.

Dans une seconde phase, la réaction se ralentit. Il convient de préciser que la concentration en monomère diminue et que le polyacrylonitrile formé précipite : la réaction de greffage est en fait contrôlée par

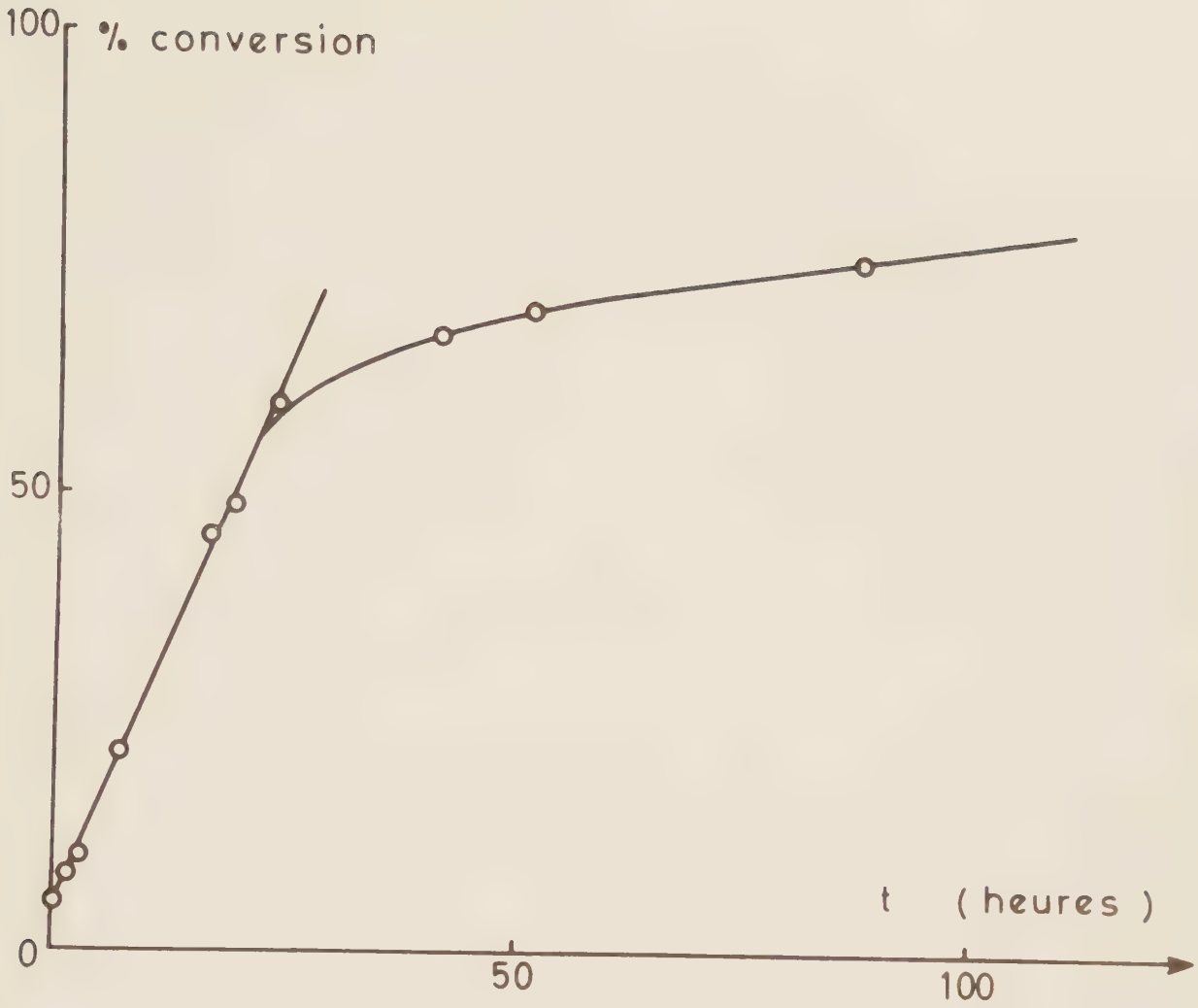


Figure 4 : Allure des courbes de conversion à 20°C de l'acrylonitrile (premier lot de polystyrène).

l'étape de diffusion des chaînes croissantes dans le milieu devenu visqueux. On peut remarquer qu'au cours du gonflement à 25°C, ——————————→ se produit une polymérisation "thermique" de faible importance, due vraisemblablement à des centres actifs présents dans le polymère utilisé. Les vitesses de polymérisation "thermique" sont déterminées à 25°C, pour les deux lots de polystyrène étudiés (Fig. 5) : on en déduit que la concentration en centres actifs dans le second lot, plus frais, est inférieure à celle dans le premier lot. Une désactivation (ou vieillissement) du polymère se produit également au cours du stockage (Fig. 6) : la vitesse de polymérisation thermique du monomère à 80°C diminue de moitié au bout d'une année de stockage (second lot). Nous reviendrons plus loin sur cette réaction de greffage en l'absence d'irradiation.

III. 2.2. Second lot de polystyrène

La courbe de conversion de l'acrylonitrile, obtenue à 20°C pour un débit de dose donné, présentait une très courte période d'induction mal définie, ne permettant pas de définir une vitesse initiale de conversion.

Dans une seconde phase, il se produit une accélération de la réaction. L'étude cinétique du système pose le problème de la définition de la vitesse. Les vitesses initiales ne pouvant être mesurées avec une précision suffisante, nous pouvons comparer les vitesses instantanées lorsqu'on fait varier un paramètre du greffage, mais à condition de comparer des systèmes identiques, c'est-à-dire en nous plaçant au même taux de conversion. Cette façon d'opérer sera justifiée si les relations trouvées sont indépendantes du taux de conversion choisi. Cette condition est en particulier réalisée si les courbes cinétiques obéissent à une loi du type $y = a t^{\beta}$ où β est indépendant du paramètre dont on étudie l'effet sur la vitesse (20, 81, 82). Ces courbes se représentent sur un diagramme, où l'on porte Log y en fonction de Log t, par des droites parallèles. La vitesse instantanée à un taux de conversion donné est alors inversement proportionnelle au temps nécessaire pour atteindre ce taux de conversion. Les taux de conversion peuvent

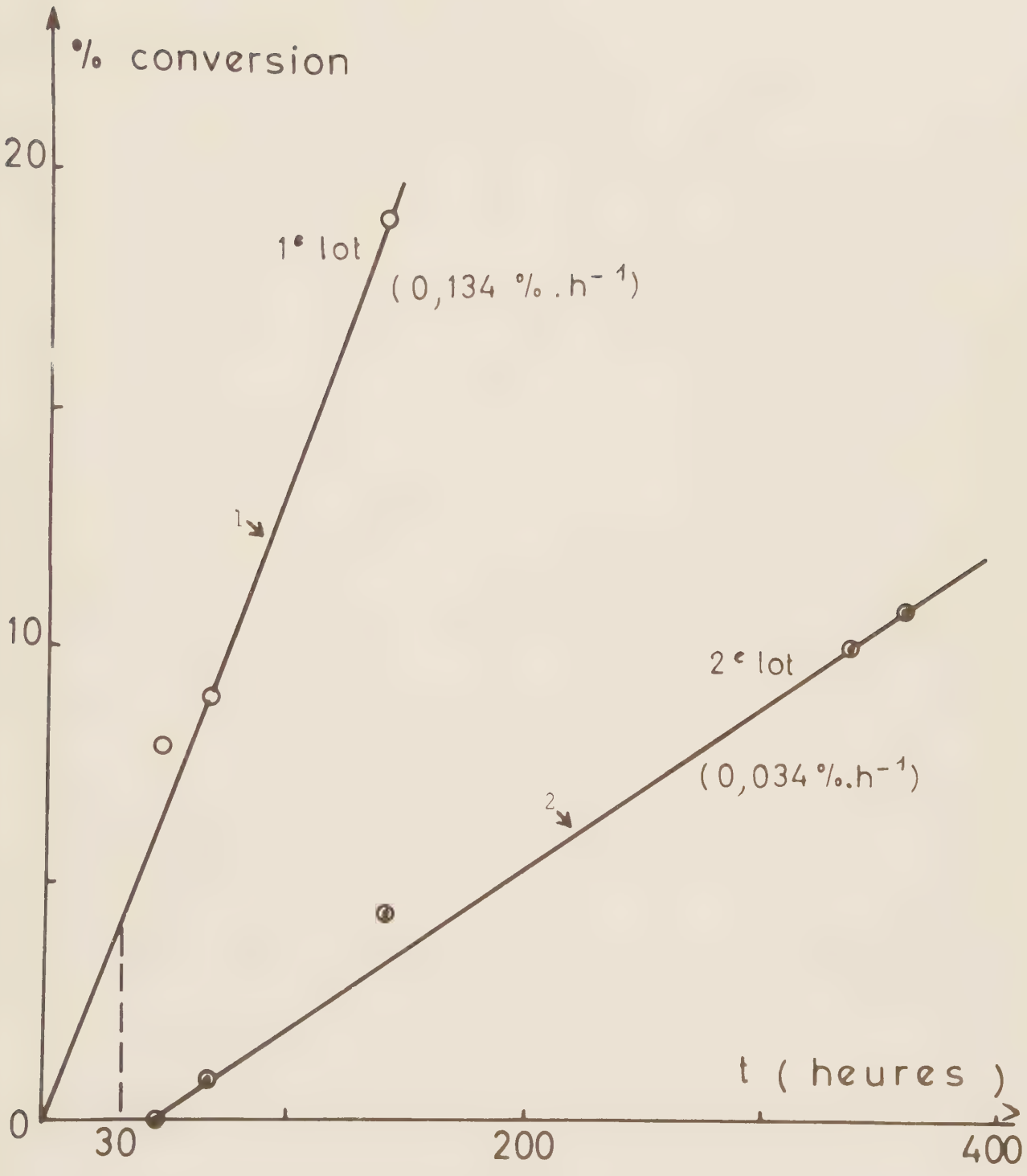


Figure 5 : Courbes de conversion "thermique" à 25°C de l'acrylonitrile (premier et second lots de polystyrène).

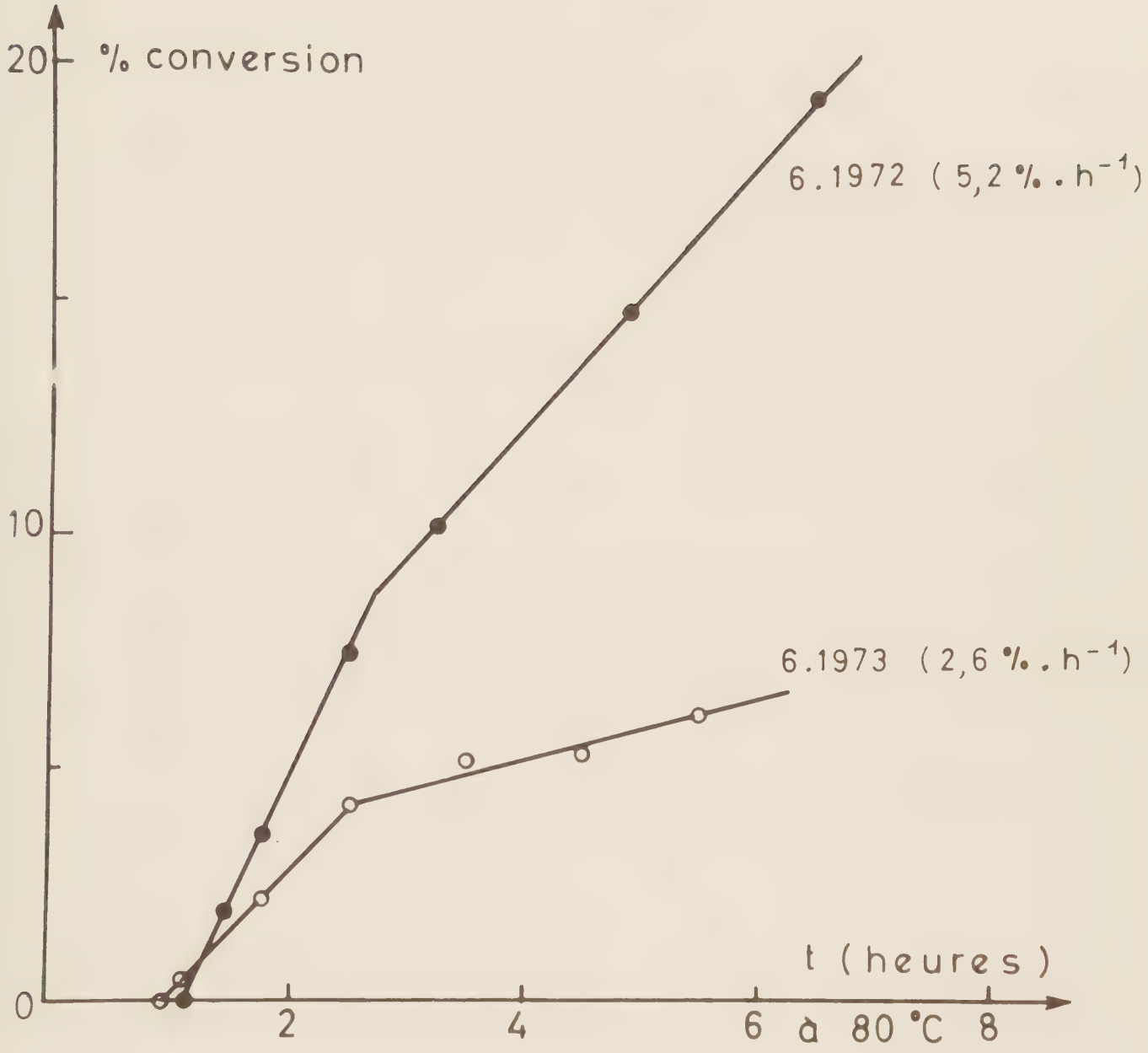


Figure 6 : Désactivation du second lot de polystyrène (courbes de conversion "thermique" à 80°C de l'acrylonitrile, les deux expériences 6. 1972 et 6. 1973 étant séparées d'un an).

effectivement être reliés au temps d'irradiation par la relation (Fig. 7)

$$y = a t^{\beta} \quad \text{où} \quad \beta = 1,35.$$

La figure 7 montre néanmoins que β est proche de 1, pour le débit de dose le plus élevé ($I = 132$ rad. mn^{-1}).

Il convient enfin de noter que la polymérisation "thermique" du monomère est négligeable (Fig. 5, courbe 2).

III. 3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU MONOMERE

L'étude de l'influence de la concentration du monomère sur sa vitesse de conversion était effectuée avec le premier lot de polystyrène, pour lequel les vitesses de conversion de l'acrylonitrile peuvent être aisément déterminées (III. 2.1.).

Les courbes de conversion, déterminées sous 32 rad.mn^{-1} et à 20°C pour des mélanges homogènes contenant initialement de 30 à 52 parties d'acrylonitrile pour 100 parties de polystyrène, montrent que la vitesse de conversion est indépendante de la concentration initiale du monomère (Fig. 8).

Dans toutes les études ultérieures le mélange initial était constitué de 43 parties d'acrylonitrile pour 100 parties de polystyrène.

III. 4. INFLUENCE DU DEBIT DE DOSE

III. 4.1. Premier lot de polystyrène

Les irradiations étaient effectuées à 20°C à des débits de dose compris entre 0,77 et 22 000 rad.mn^{-1} (Fig. 9 et 9 bis). La relation débit de dose-vitesse de conversion a été étudiée. On peut définir l'ordre de la réaction par rapport au débit de dose par la relation :

$$\alpha = \frac{\partial (\text{Log } V)}{\partial (\text{Log } I)} \quad \text{ou} \quad V = K I^{\alpha}$$

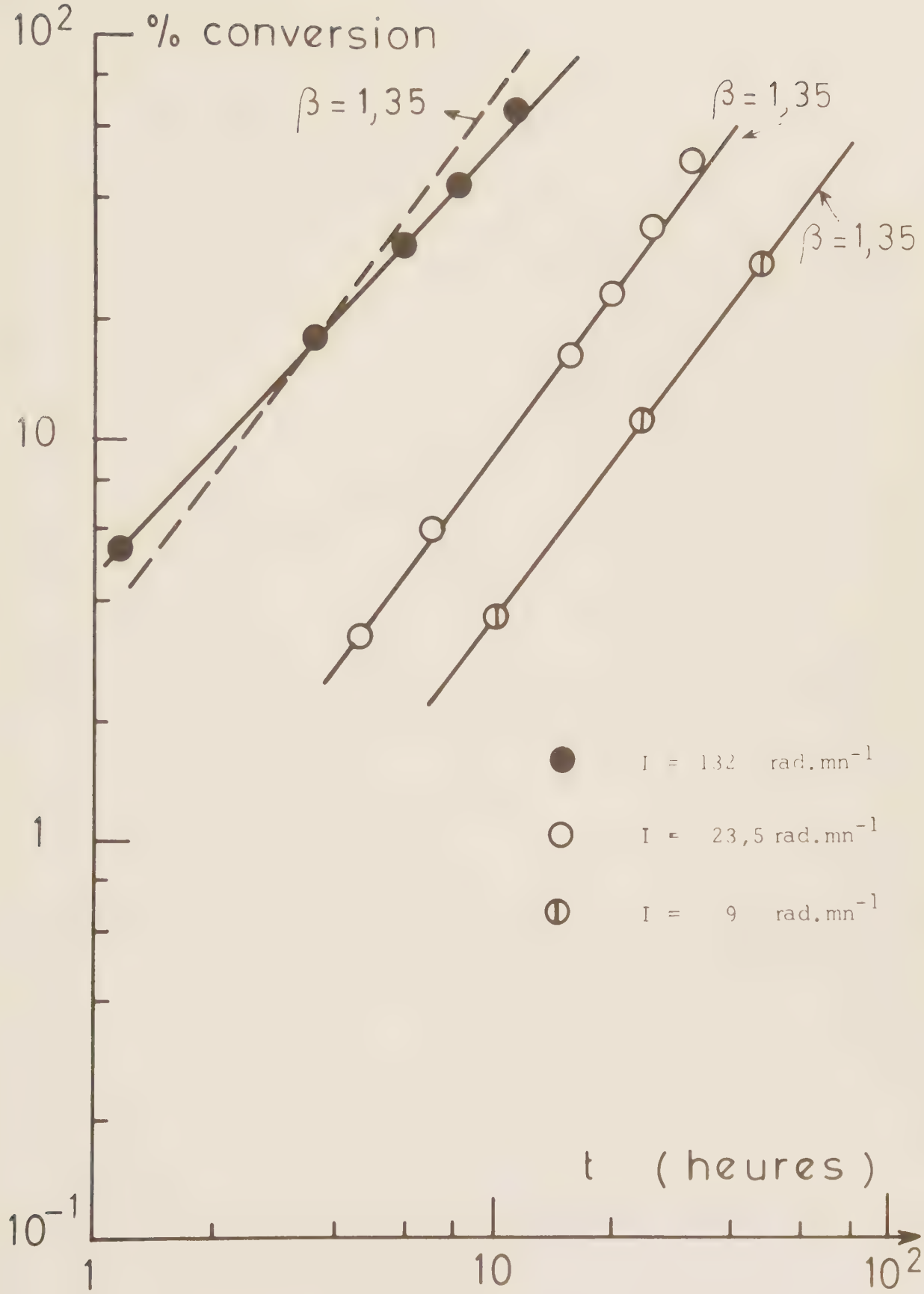


Figure 7 : Courbes de conversion à 20°C de l'acrylonitrile (second lot de polystyrène).

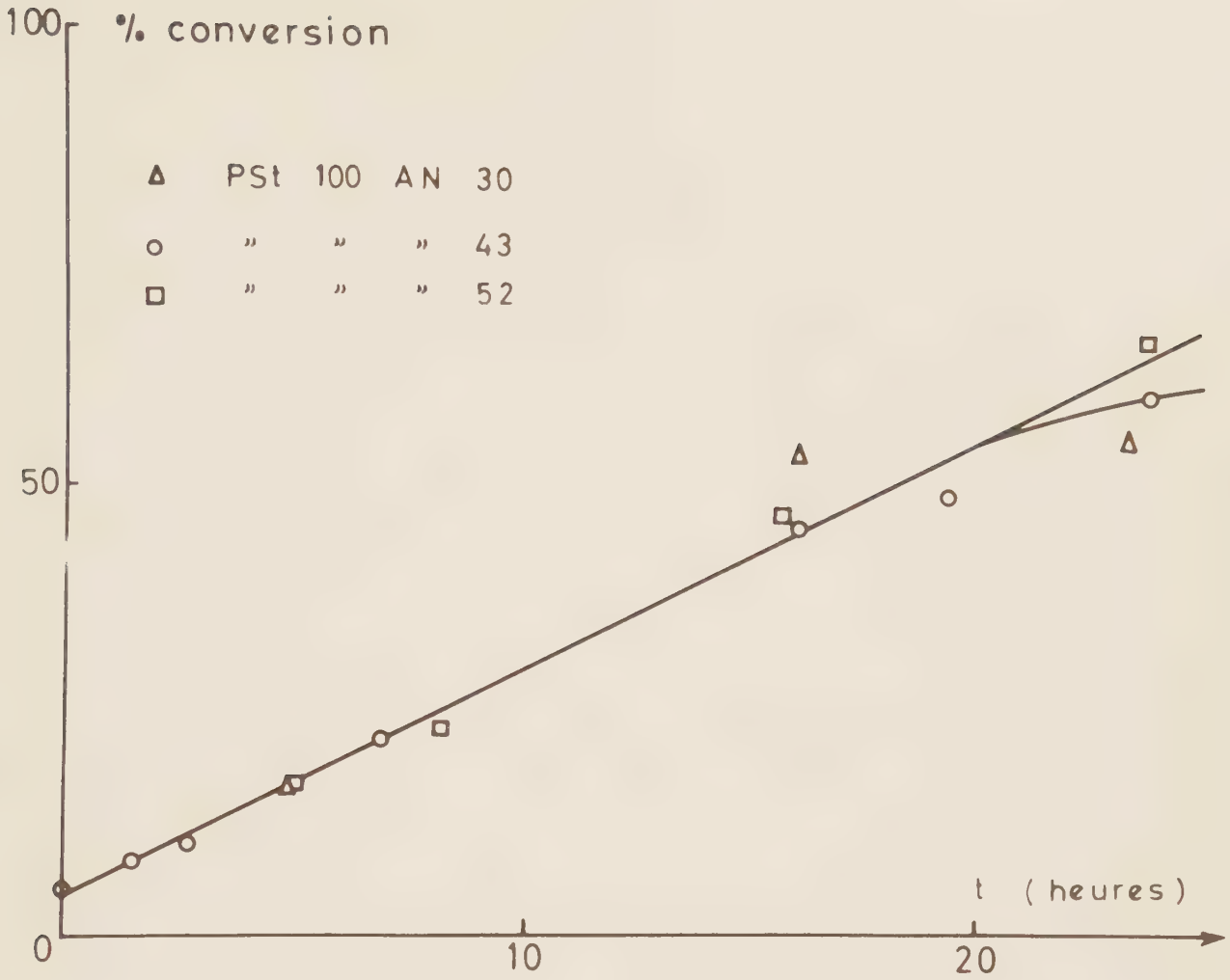
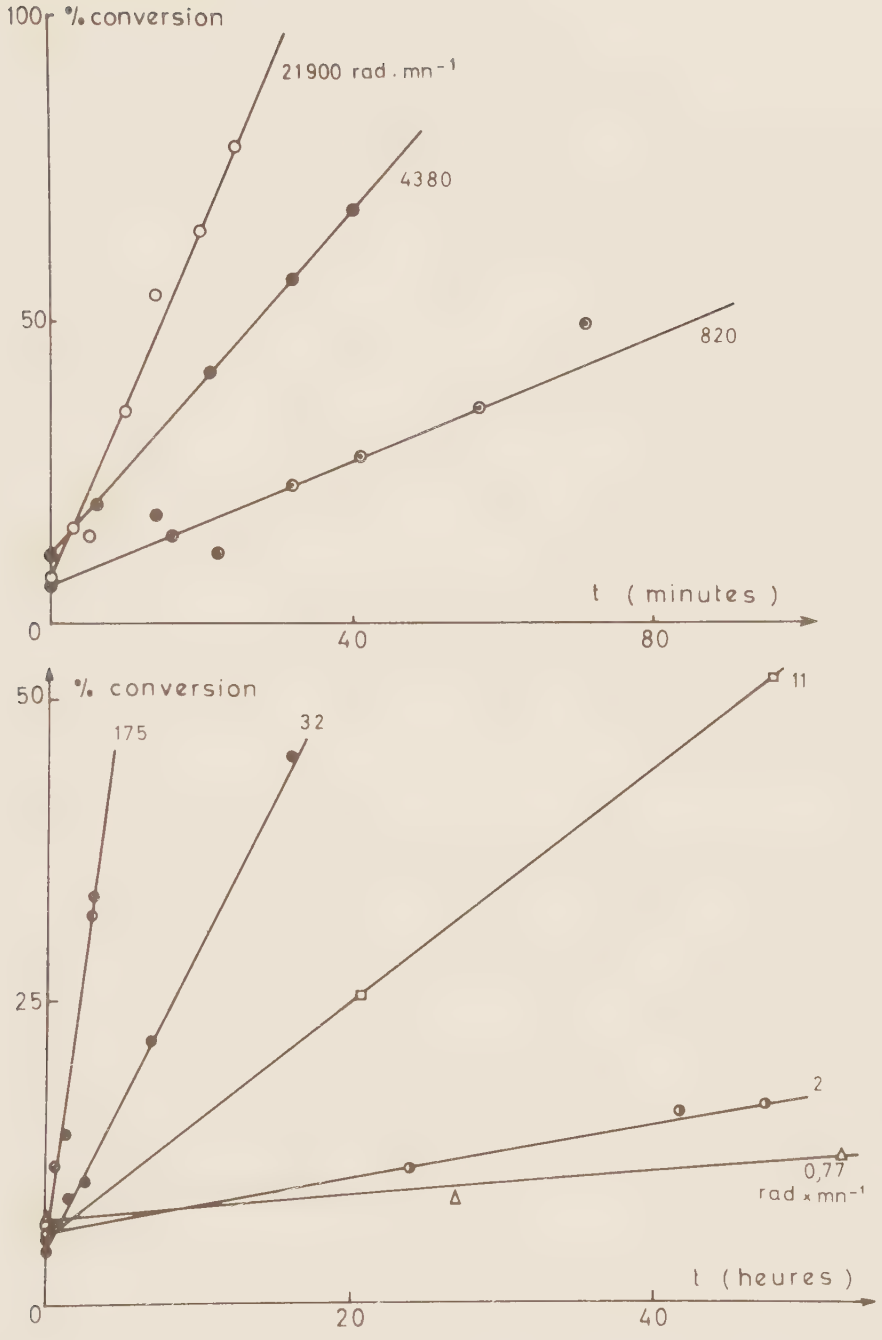


Figure 8 : Courbes de conversion à 20°C de l'acrylonitrile pour différentes compositions du mélange irradié (premier lot de polystyrène).



Figures 9 et 9 bis : Courbes de conversion à 20°C de l'acrylonitrile (premier lot de polystyrène).

Pour débits inférieurs à 100 rad. mn^{-1} approximativement, α est égal à 0,87. Cet exposant de la vitesse d'amorçage (ou du débit de dose) supérieur à 0,5 est généralement attribué à la faible mobilité des chaînes croissantes et éventuellement à leur précipitation, dans des systèmes où les conditions d'état stationnaire ne sont pas réalisées.

Pour des débits supérieurs à 100 rad. mn^{-1}, la courbe Log V = f (Log I) cesse d'être linéaire et s'infléchit (Fig. 10). L'ordre par rapport à I diminue. Cet effet peut être attribué à l'intervention d'une réaction de terminaison monomoléculaire. La probabilité de réaction des radicaux libres primaires, très nombreux lorsque I est élevé, avec les chaînes croissantes (plus réactives que le monomère) augmente. Si cette réaction devient prépondérante par rapport aux réactions de terminaison bimoléculaires normales, V peut devenir indépendant de I (2). Dans notre cas, il intervient vraisemblablement une concurrence entre les deux modes de terminaison.

III. 4. 2. Second lot de polystyrène

Les irradiations étaient effectuées à 20°C aux débits de dose suivants : 9,3 ; 23,5 et 132 rad. mn^{-1}. La figure 11 représente le logarithme de l'inverse du temps nécessaire pour atteindre 50 % de conversion, en fonction du logarithme du débit de dose. L'ordre α de la vitesse instantanée par rapport à I est défini comme précédemment (III. 4.1.) ; α est égal à 0.79. Cette valeur de α est indépendante du taux de conversion choisi pour sa détermination.

III. 5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE D'IRRADIATION

L'étude de l'influence de la température d'irradiation sur la vitesse de conversion a été effectuée sur le premier lot de polystyrène. Les irradiations étaient effectuées sous un débit de dose de 76 rad. mn^{-1}, entre 20°C et 60°C. Le gonflement (homogénisation préalable

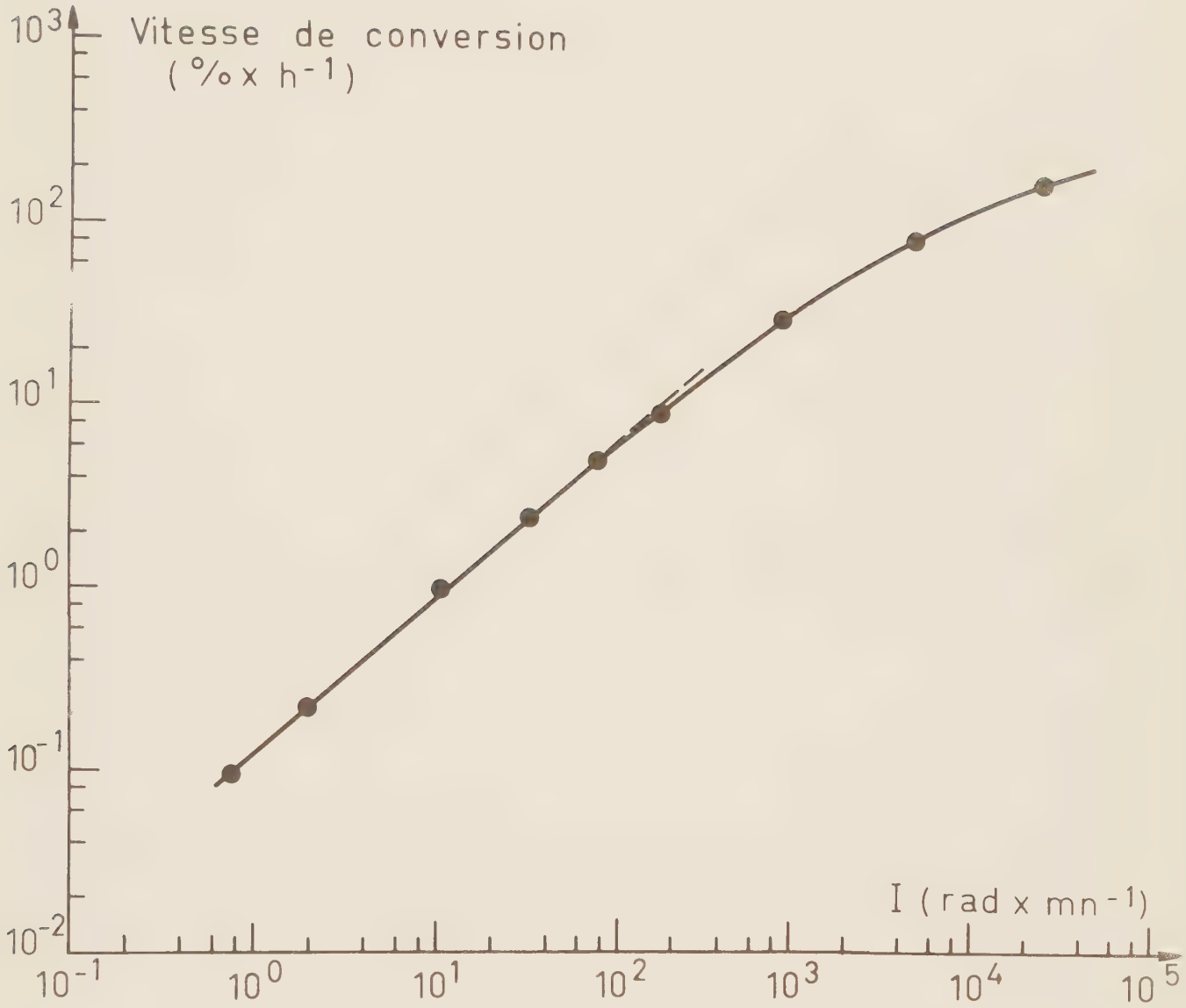


Figure 10 : Courbe de vitesse de conversion à 20°C de l'acrylonitrile - débit de dose (premier lot de polystyrène).

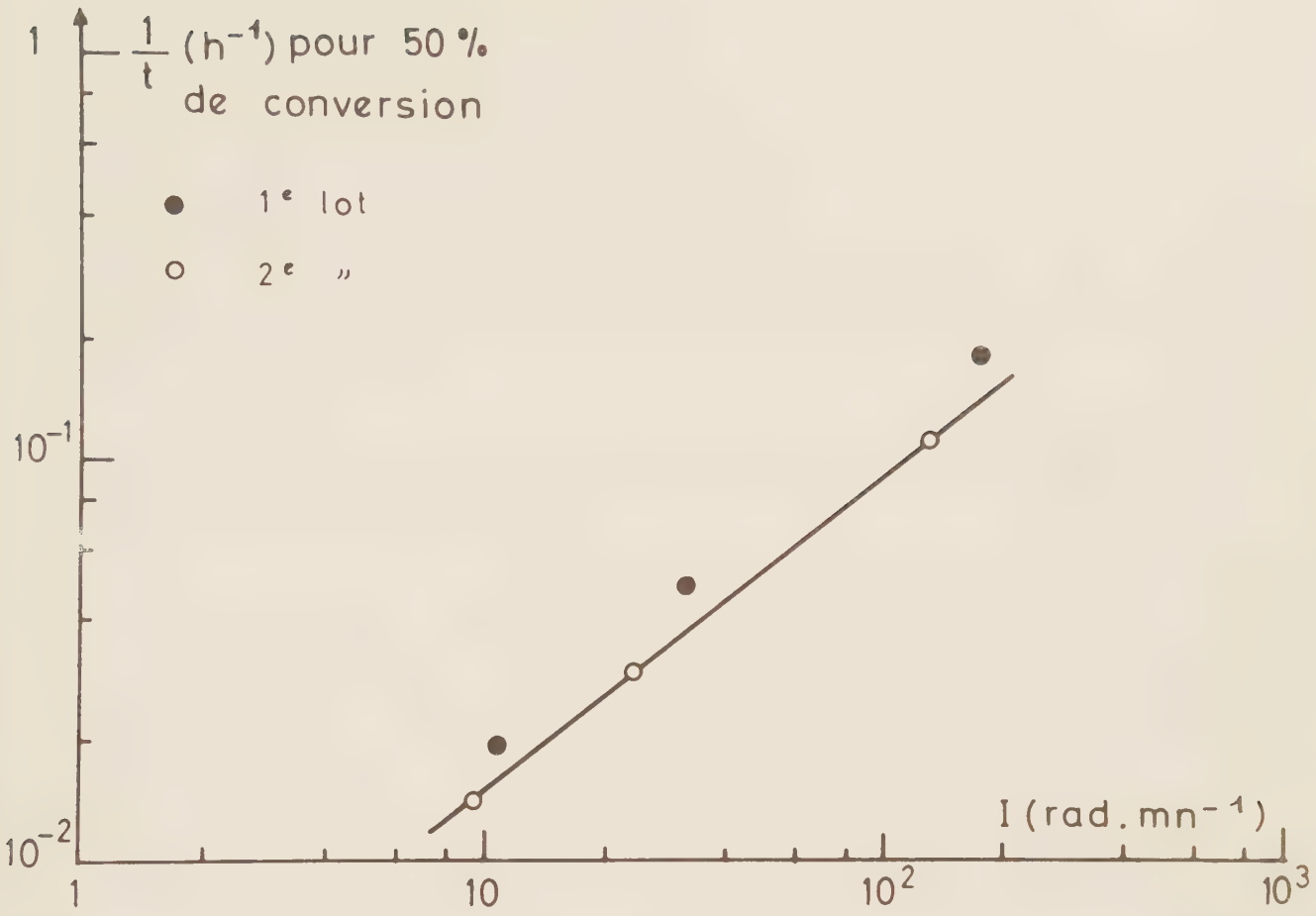


Figure 11 : Vitesse instantanée de conversion à 20°C de l'acrylonitrile en fonction du débit de dose (second lot de polystyrène).

des échantillons) était effectué dans tous les cas à 25°C (II. 4.1.1.). L'énergie d'activation globale de la réaction de greffage est estimée à 2 kcal. $mole^{-1}$ sur le diagramme d'Arrhénius (Fig. 12). Cette valeur faible s'explique par le fait que la diffusion de deux chaînes croissantes dans un milieu devenu visqueux (réaction de terminaison bimoléculaire) devient le processus limitant.

III. 6. EXTRACTION PAR LE TOLUENE DES PRODUITS D'IRRADIATION

III. 6.1. Résultats de l'extraction

La technique et le but de l'extraction par le toluène des produits d'irradiation sont définis en II. 6.1. Le détail des extractions des produits obtenus dans les mêmes conditions d'irradiation (débit de dose : 32 rad. mn^{-1}, température : 20°C, composition initiale du mélange irradié : polystyrène 100 - acrylonitrile 43) est donné dans le Tableau I.

Précisons que les volumes de toluène utilisés pour chaque opération étaient identiques au volume relatif à la première opération. Il s'en suivait que l'efficacité des dernières opérations était supérieure à celle de la première.

Pour toutes les autres extractions que celles détaillées dans le Tableau I, le nombre d'opérations était limité à deux.

III. 6. 2. Analyse I.R. des produits de l'extraction

Les compositions des extraits et des résidus sont déterminées par infra-rouge (II. 7.1.).

L'extrait est constitué de polystyrène pur. En utilisant ce résultat, il est possible pour chaque essai de calculer la composition pondérale, en acrylonitrile par exemple, du résidu. La comparaison entre la valeur déduite de la mesure I.R. et la valeur calculée permet d'estimer la précision de la méthode de détermination I.R. des compositions (elle est de l'ordre de 2 %) cf. Tableau I.

Il est très intéressant de constater que la teneur globale en acrylonitrile des copolymères greffés ne dépend que très faiblement de la

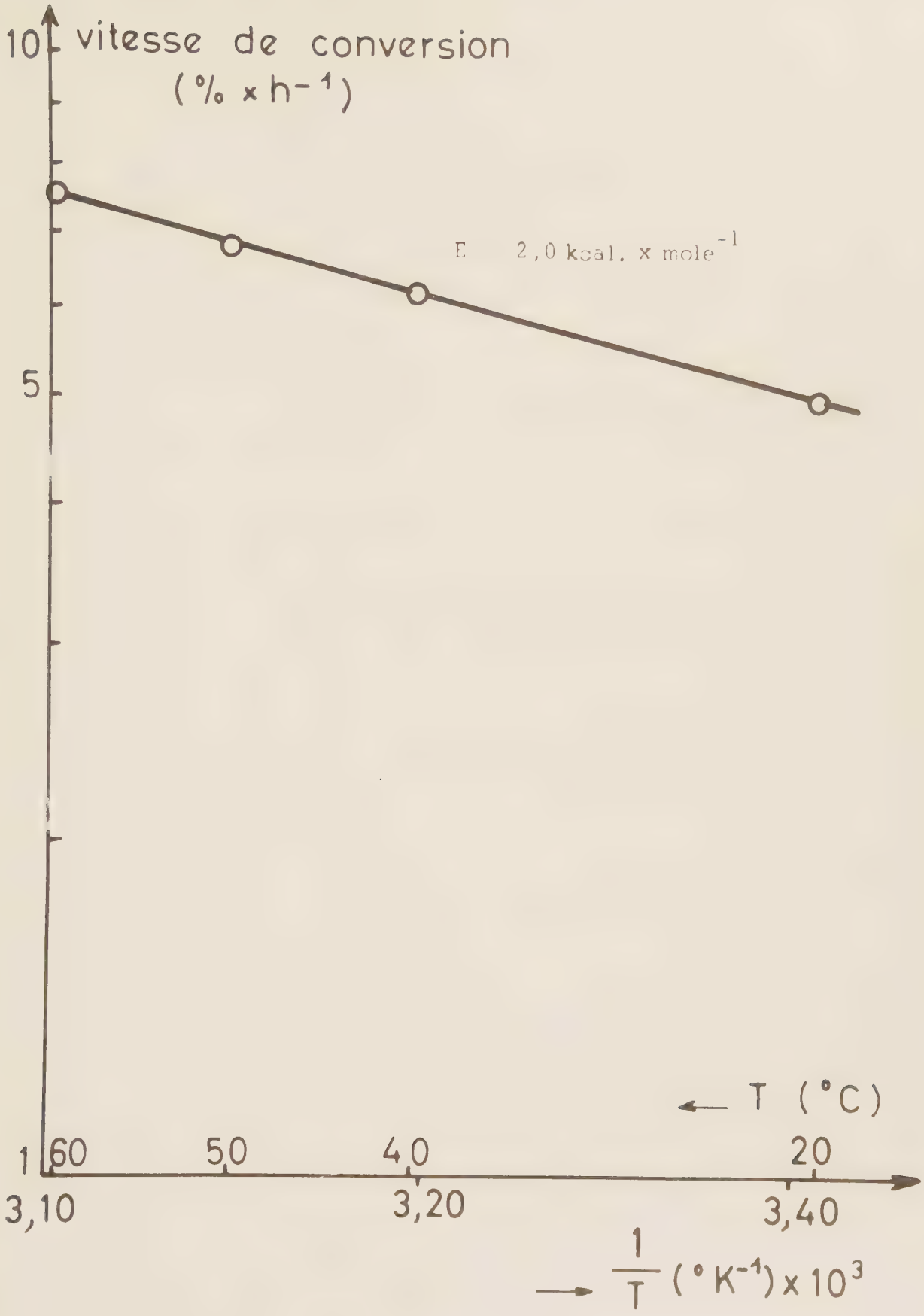


Figure 12 : Diagramme d'Arrhénius de la vitesse de conversion de l'acrylonitrile (premier lot de polystyrène).

$I = 76$ rad. mn^{-1}

Tableau I

Extraction par le toluène du polystyrène non greffé au cours de plusieurs traitements successifs

($I = 32$ rad.mn^{-1} ; $T = 20°C$)

N°	Temps d'irradiation (heures)	Dose (Krad)	% de résidu par opération			% de résidu global	Bilan pondéral de l'extraction (%)	Composition pondérale en AN (%)		% AN en poids calculé dans le résidu
			I	II	III			Extrait global (I.R.)	Résidu global (I.R.)	
1	0	0	2,41	0,46	0,19	3,06	100,0	100	70,5	71,43
2	1,4	2,69	3,89	0,53	0,27	4,69	100,1	100	73,5	73,00
3	2,6	4,99	5,41	0,47	0,14	6,02	100,0	100	69	69,05
4	6,9	13,22	11,57	0,25	0,03	11,85	100,3	100	73,5	71,49
5	16,1	30,97	20,52	1,47	0,26	22,25	101,2	100	78,5	74,23
6	19,4	37,29	22,10	1,02	0,18	23,30	100,0	100	73,75	72,88
7	23,9	45,93	27,10	0,32	0,02	27,35	98,7	100	75,25	74,1
8	41,5	79,62	30,22	1,10	0,03	31,35	100,2	100	71,5	71,05
9	51,9	99,61	33,05	1,36	0,30	34,71	101,3	100	67,5	68,42
10	88	168,92	38,73	1,56	0,03	40,32	99,8	100	61	59,0
11	145,3	279,0	50,87	1,29	0,53	52,69	100,1	100	52	47,5

N.B. Les taux de résidu sont rapportés à la masse de la prise d'essai.

dose d'irradiation jusqu'à 50 Krad ; pour les doses plus élevées la teneur en acrylonitrile décroît régulièrement (Fig. 13). On peut expliquer ces résultats en admettant que dans le domaine des faibles doses, il se produit un phénomène de compensation dû peut-être à la superposition des distributions en masse du polystyrène et en composition du copolymère greffé. La faible augmentation de la teneur en acrylonitrile des copolymères greffés peut être attribuée à une réaction d'homopolymérisation de l'acrylonitrile ; celle-ci est très limitée, comme nous le verrons par la suite.

Dans le domaine des doses plus élevées, l'enrichissement en polystyrène est imputable à la formation de branches de polyacrylonitrile très courtes et également à une extraction moins efficace du polystyrène non greffé. Les associations entre greffons de polyacrylonitrile (4, 83 - 85) sont responsables de l'enchevêtrement des chaînes de copolymères greffés. Cet enchevêtrement peut éventuellement donner lieu à une rétention du polystyrène par le copolymère greffé.

La teneur en acrylonitrile des copolymères greffés est par ailleurs indépendante, pour une dose donnée, de la concentration initiale en monomère dans le mélange irradié (Fig. 14), du débit de dose (Fig. 13 et 15), de la température d'irradiation (Fig. 16) et du lot de polystyrène (Fig. 13 et 15).

III. 6.3. Rendement du greffage. Définition de G (disparition du polystyrène) et de G_P.

Le traitement par le toluène des produits réactionnels permet d'extraire quantitativement le polystyrène n'ayant pas participé au greffage. Le taux de polystyrène greffé croît linéairement avec la dose appliquée (Fig. 17). Il s'en suit que le polystyrène est greffé régulièrement tout au long de la réaction. Par ailleurs, une étude des masses moléculaires du polystyrène non greffé (extrait) montre, comme il est prévisible, que le greffage s'effectue préférentiellement sur les chaînes de polystyrène les plus longues. En effet, les masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{M}_n$ (déterminées par osmométrie) du polystyrène non greffé diminuent progressivement lorsque la dose croît (Fig. 18).

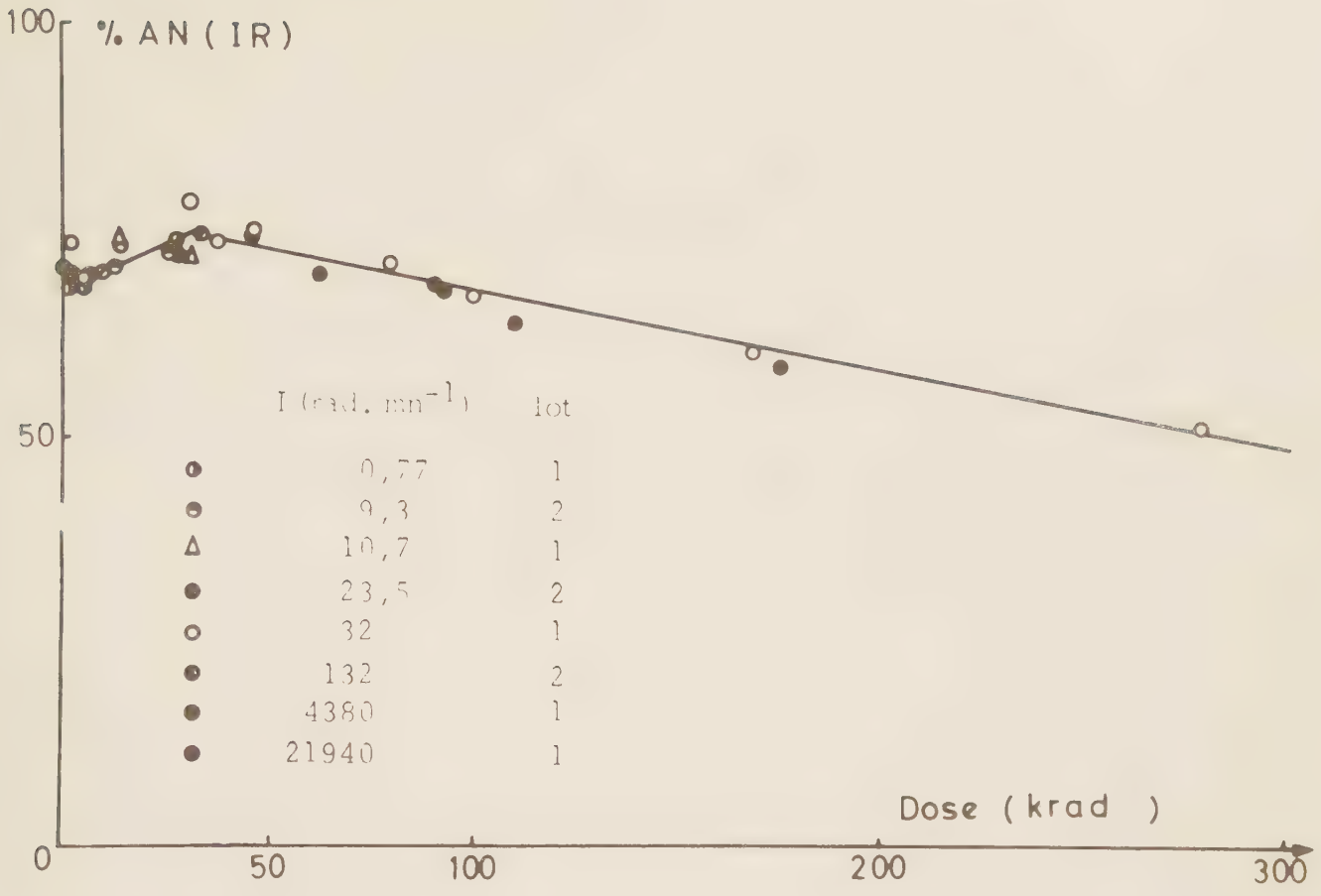


Figure 13 : Teneur en acrylonitrile du résidu de l'extraction par le toluène en fonction de la dose d'irradiation des produits correspondants (premier et second lots de polystyrène).

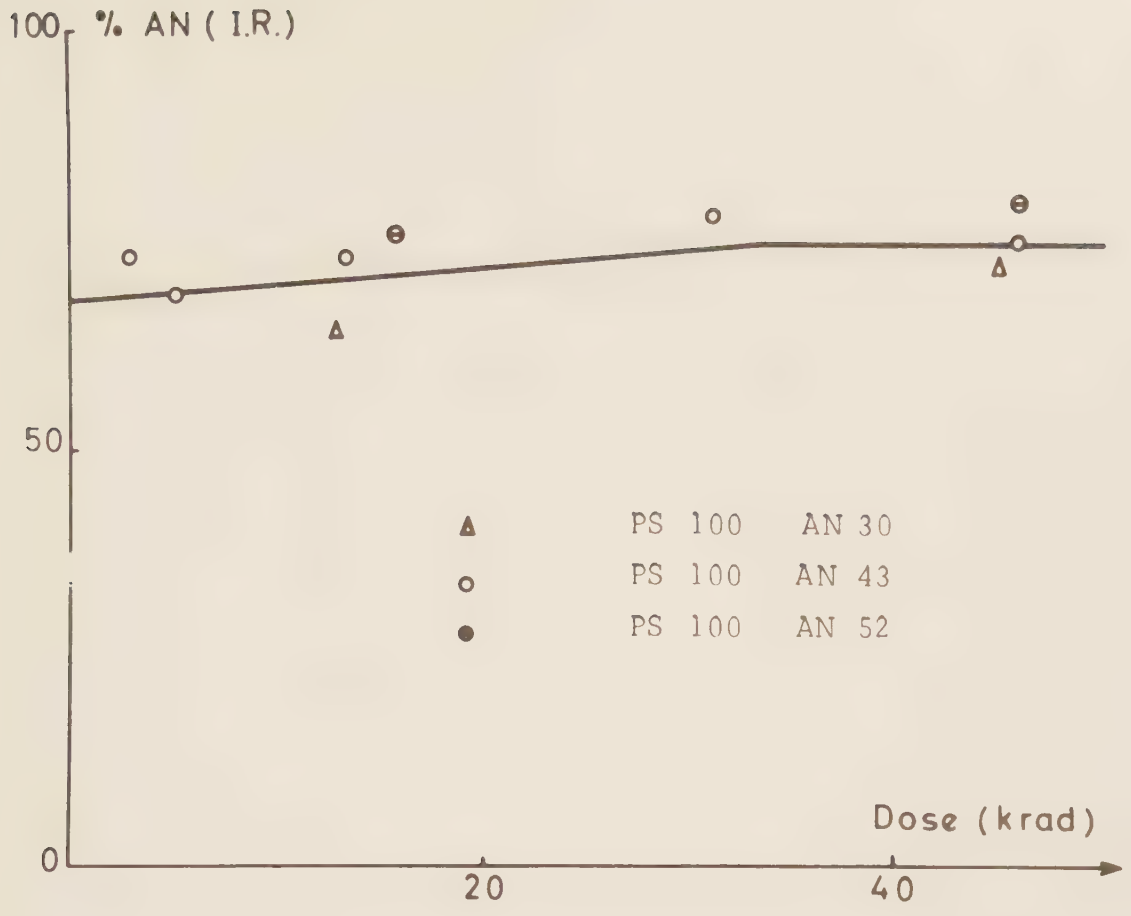


Figure 14 : Teneur en acrylonitrile du résidu de l'extraction par le toluène en fonction de la dose d'irradiation des produits correspondants (premier lot de polystyrène).

$I = 32$ rad.mn^{-1} ; $T = 20°C$

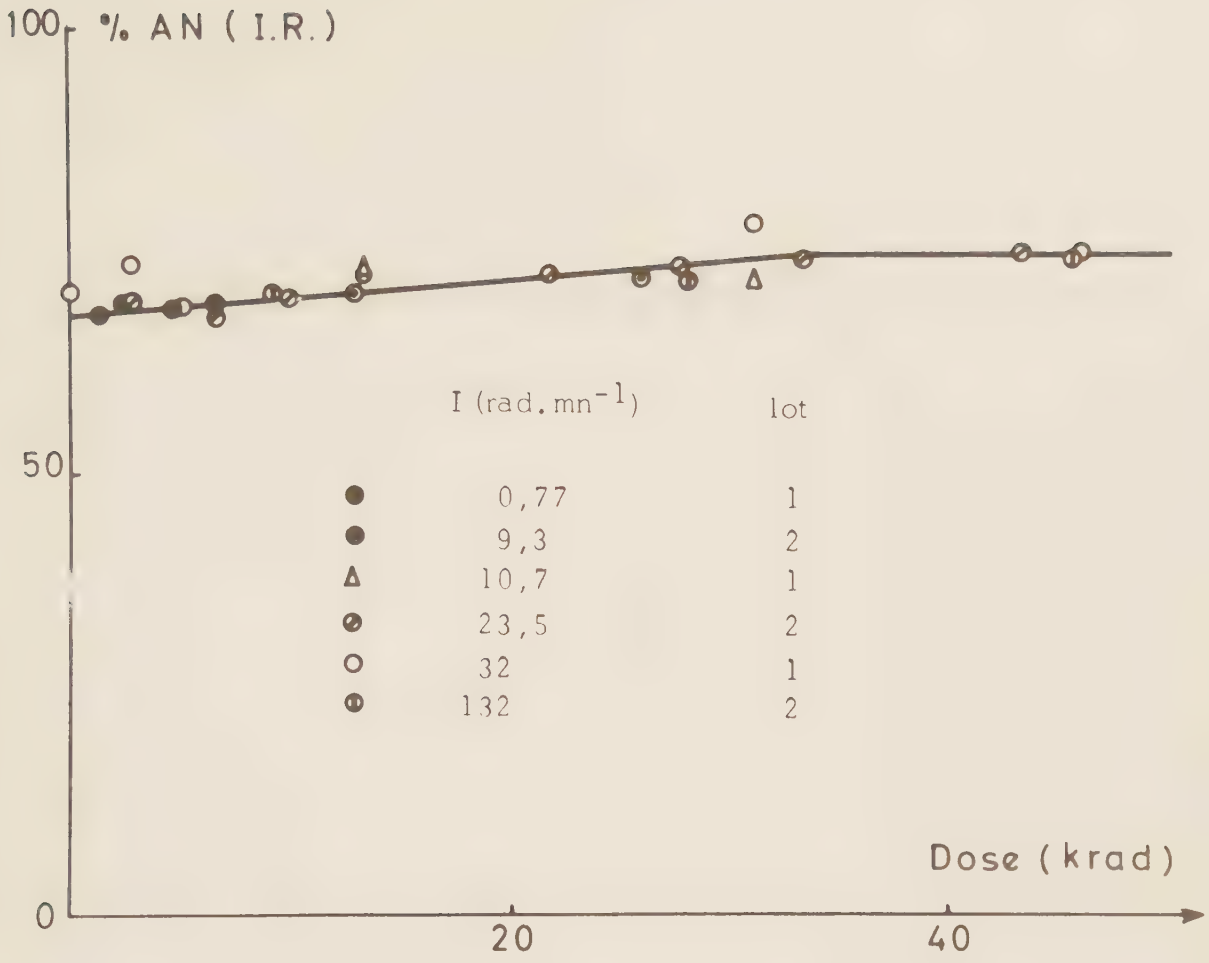


Figure 15 : Teneur en acrylonitrile du résidu de l'extraction par le toluène en fonction de la dose d'irradiation des produits correspondants (premier et second lots de polystyrène).

T = 20°C

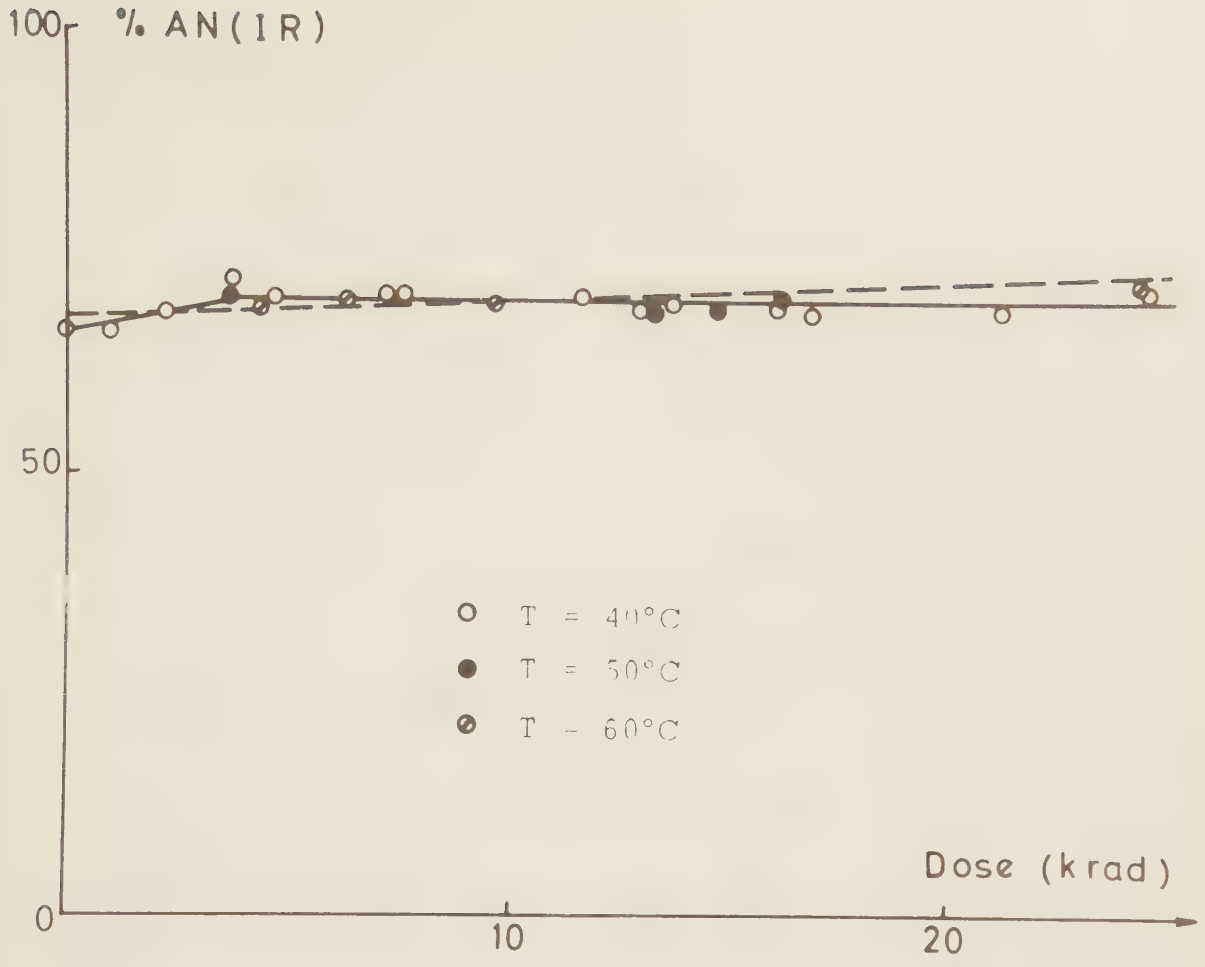


Figure 16 : Teneur en acrylonitrile du résidu de l'extraction par le toluène en fonction de la dose d'irradiation des produits correspondants (premier lot de polystyrène).

$I = 76 \text{ rad.mn}^{-1}$

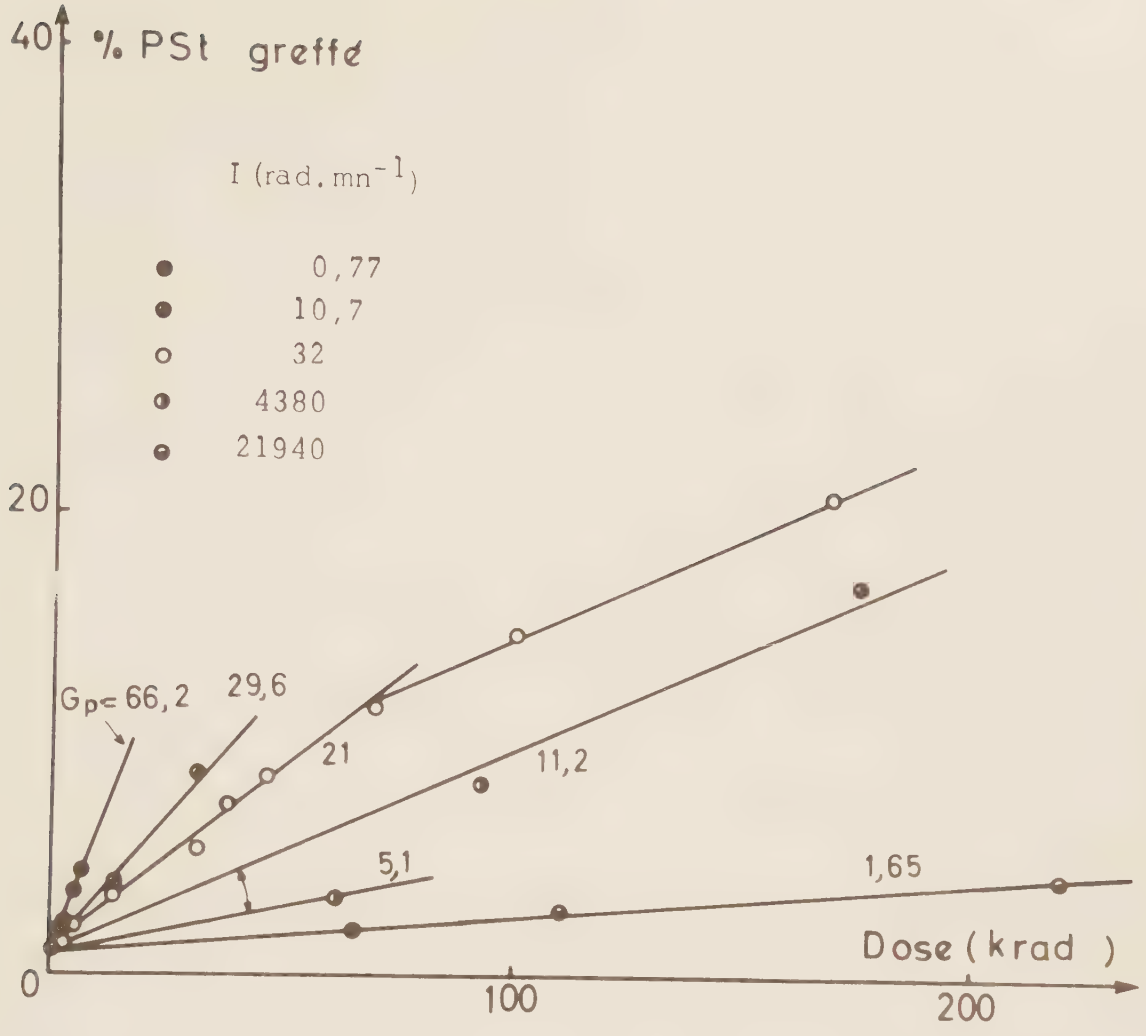


Figure 17 : Fraction de polystyrène greffé en fonction de la dose (premier lot de polystyrène). T = 20°C.

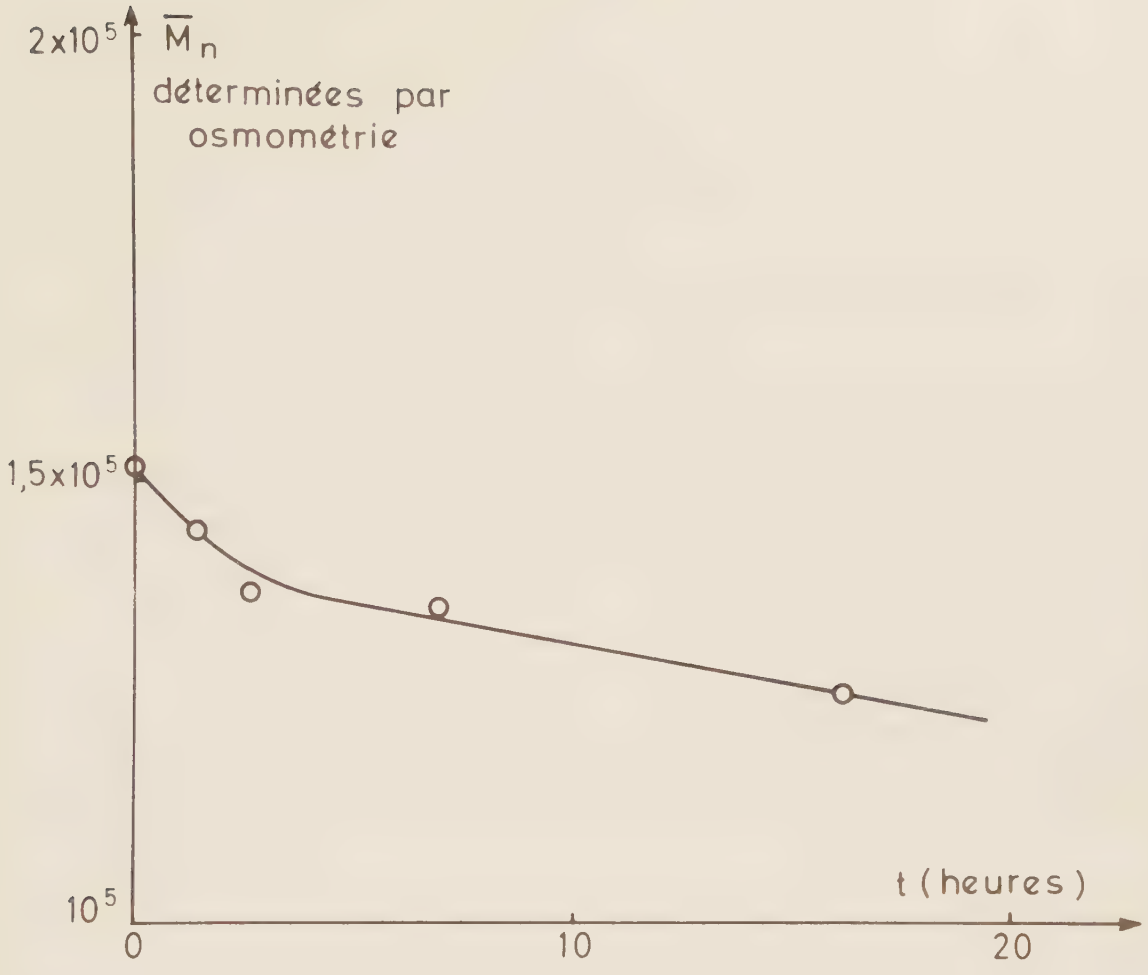


Figure 18 : Masses moléculaires moyennes en nombre des extraits par le toluène en fonction du temps d'irradiation des produits correspondants.

$I = 32$ rad.mn^{-1} ; $T = 20°C$

Il est aisé de calculer, pour chaque débit de dose (Fig. 17), la fraction de polystyrène engagé dans le copolymère greffé pour une dose donnée et d'en déduire le rendement radiochimique $G_{(-PSt)}$ du polystyrène. Précisons que $G_{(-PSt)}$ est directement lié au rendement effectif d'amorçage dans les conditions où s'effectue le greffage.

Pour le calcul, nous admettons que la masse moléculaire $\overline{M}_n$ du polystyrène engagé dans le copolymère greffé est égale à la masse moléculaire moyenne $\overline{M}_n$ du polymère de départ. En effet on peut supposer que les doses d'irradiation utilisées ici sont insuffisantes pour modifier la masse moléculaire du polystyrène, par suite de l'intervention de réactions de coupures de chaîne ou de réticulation (ce dernier processus est par ailleurs peu vraisemblable en présence de monomère). Le nombre $\underline{n}$ de macromolécules de polystyrène greffées pour une dose $\underline{D}$ donnée s'obtient de la manière suivante :

$$n = \frac{\%\ \text{de PSt greffé}}{100} \times \frac{N_{Avogadro}}{\overline{M}_n}$$

et $G_{(-PSt)}$ pour 100 e.V. :

$$G_{(-PSt)} = \frac{n \times 100}{D\,(\text{rad}) \times 6{,}25 \times 10^{13}}$$

Ce calcul suppose que la disparition de chaque chaîne de polystyrène crée un seul radical P°. Nous verrons plus loin que la réaction d'homopolymérisation de l'acrylonitrile est très limitée (voir V.1.3.2.). Nous pouvons supposer que la radiolyse du polystyrène donne naissance à un macroradical et à un radical H° suivant le schéma :

$$PH \xrightarrow{\sim\sim} P^{\circ} + H^{\circ}$$

En réagissant sur le polymère (86) le radical H° peut donner naissance à un

second radical P° :

$$H^\circ + PH \longrightarrow H_2 + P^\circ \quad \text{ou} \quad (P')^\circ$$

Nous constatons que, en l'absence de coupures de chaînes et de l'homopolymérisation de l'acrylonitrile, la disparition d'une chaîne de polystyrène donne naissance à deux macroradicaux. Il convient par conséquent de multiplier par deux le nombre de radicaux participant au greffage et l'on obtient :

$$G_{P^\circ} = 2 \times G_{(-PSt)}$$

III. 6.4. Estimation de G_{P°.

III. 6.4.1. Influence de la concentration du monomère

Le rendement radiochimique G_{P° est indépendant, pour un débit de dose et une température d'irradiation donnés (ex : I = 32 rad. mn^{-1} ; T = 20°C) de la concentration initiale du monomère dans les mélanges polymère-monomère irradiés (Fig. 19). Ce résultat peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a pas formation de radicaux macromoléculaires par réaction de petits radicaux R° avec le polymère, ce qui est prévisible en présence d'un intercepteur de radicaux comme l'acrylonitrile. On obtient pour I = 32 rad. mn^{-1} : $G_{P^\circ} = 21$. Nous reviendrons plus loin sur la signification de cette valeur.

II. 6.4.2. Influence du débit de dose

Le rendement G_{P° n'est pas indépendant, à une température d'irradiation donnée, du débit de dose. La figure 20 représente la variation de G_{P° en fonction de I pour les deux lots de PSt. La relation trouvée peut s'écrire, approximativement :

$$G_{P^\circ} = K I^{-0,24}$$

Elle appelle plusieurs observations :

- Les valeurs de G_{P° obtenues sont très supérieures à celles données

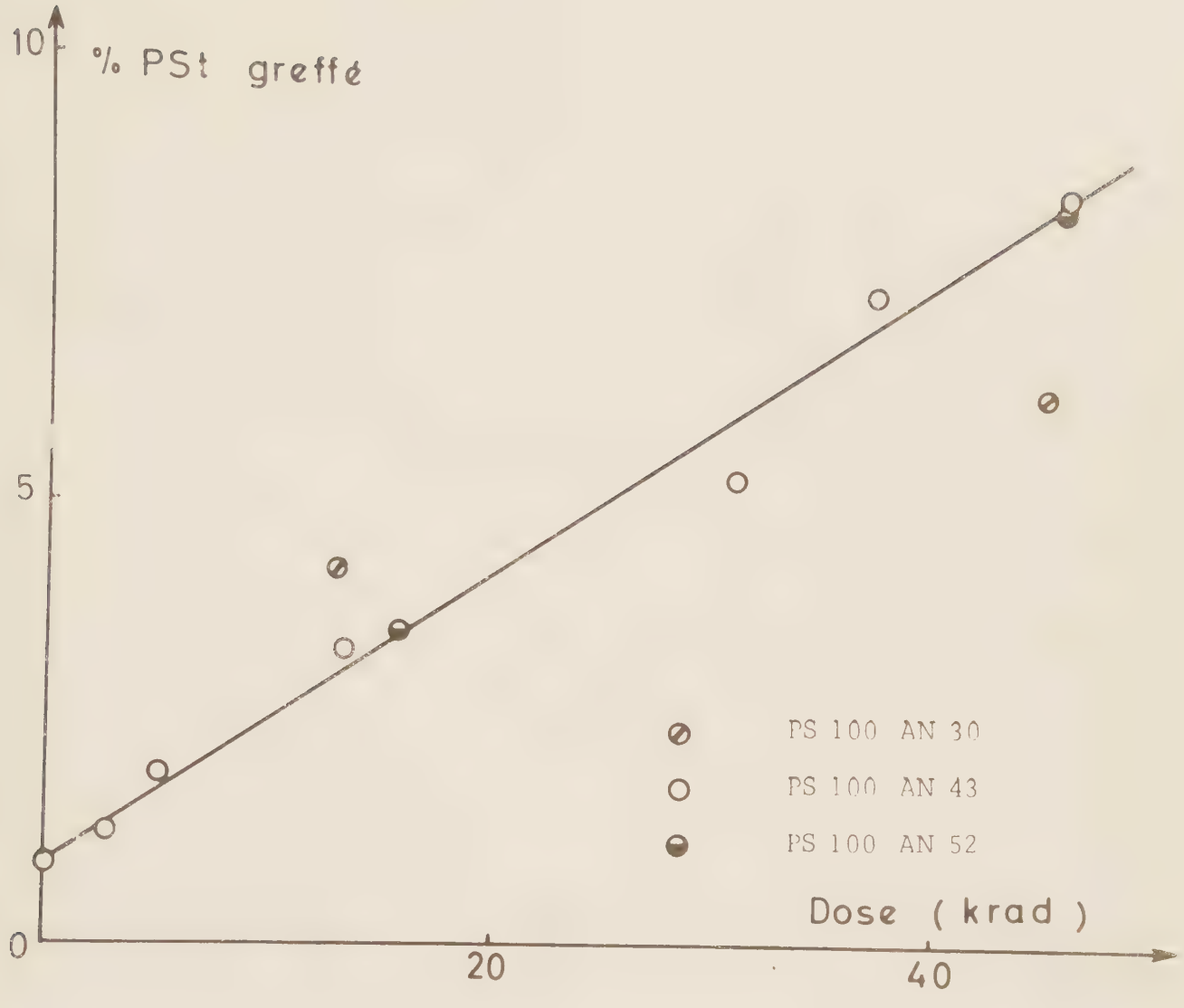


Figure 19 : Fraction de polystyrène greffé en fonction de la dose (premier lot de polystyrène).

$I = 32$ rad. mn^{-1} ; $T = 20°C$.

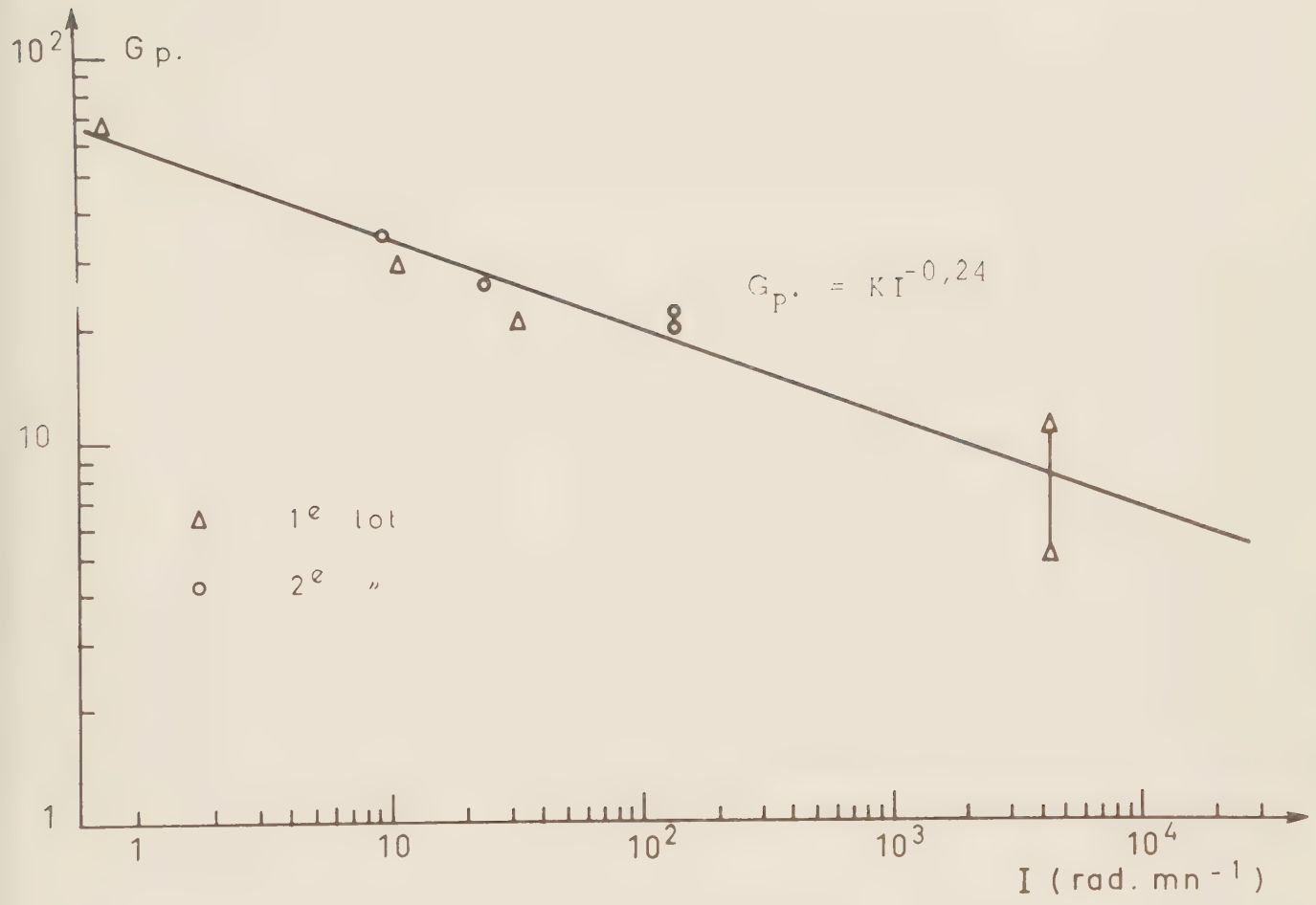


Figure 20 : Rendement $G_{p.}$ en fonction du débit de dose (premier et second lots de polystyrène).

T = 20°C

dans la littérature (2, 46) : G = 1,5 - 3. Nous pouvions penser, à priori, que ce résultat était à rapprocher de la polymérisation "thermique" amorcée par le polymère non irradié (III.2.1.). Nous pouvons formuler l'hypothèse que le polystyrène non irradié est peroxydé, les deux lots étudiés étant de degrés de peroxydation différents. Comme ce dernier point n'apparaît pas sur la figure 20, la peroxydation ne semble pas responsable de ce résultat. Précisons à ce sujet que BAGDASARYAN et coll. (87) ont observé que l'addition de styrène abaissait la vitesse de décomposition du peroxyde de benzoyle dans divers solvants.

- Il paraît établi que, dans notre système, G_p. est de l'ordre de 10-30. Cette valeur élevée pourrait résulter d'un transfert d'énergie de l'acrylonitrile excité au polystyrène. Cette hypothèse permettrait d'expliquer en même temps l'absence d'homopolymérisation du monomère (ou tout au moins le fait que celle-ci est très limitée, comme nous le verrons par la suite).

Nous n'avons pas effectué d'autres tentatives d'extraction sélective du polystyrène non greffé. Des essais nous ont montré que des solvants tels que le dioxanne, le tetrachlorure de carbone n'avaient pas la même sélectivité que le toluène et ne permettaient pas d'isoler le polystyrène du mélange (polystyrène, copolymère polystyrène-polyacrylonitrile). Nous avons également vérifié que le benzène a un comportement analogue à celui du toluène.

CHAPITRE IV

GREFFAGE PAR LA METHODE DE PEROXYDATION

RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV. 1. GREFFAGE DU POLYSTYRENE NON PLASTIFIE

IV. 1.1. Influence du temps de greffage

IV. 1.1.1. Premier lot de polystyrène

Les courbes de conversion de l'acrylonitrile, obtenues pour différentes doses, avaient toutes une forme analogue (Fig. 21). Nous pouvons remarquer que :

- les courbes de conversion présentent une très petite partie initiale, non linéaire ; dans cette partie, la vitesse de conversion, très élevée, n'a pu être définie.

- puis ces courbes présentent une partie linéaire d'importance variable. Dans cette phase, nous pouvons définir une vitesse de conversion quasi-constante (celle-ci est plus petite que la vitesse initiale).

- enfin, au delà d'un taux de conversion relativement constant (de l'ordre de 33 %), on observe une phase terminale pendant laquelle la courbe de conversion est aussi sensiblement linéaire ; nous définirons ici une seconde vitesse constante que nous appellerons vitesse "secondaire".

- de plus, il convient de noter que c'est avec les polystyrène non irradié que l'on obtient le greffage le plus rapide.

IV. 1.1.2. Second lot de polystyrène

Les courbes de conversion obtenues pour le second lot de polystyrène dans les mêmes conditions que celles utilisées avec le premier lot présentent les mêmes caractéristiques (Fig. 22). Elles s'en distinguent néanmoins sur plusieurs points :

- Elles présentent une période d'inhibition d'autant plus importante que la dose d'irradiation est élevée (Fig. 23).

- Les taux de conversion sont plus faibles que dans le cas du premier lot de polystyrène et le changement de pente intervient pour un taux de conversion plus faible et relativement constant : de l'ordre de 14 %. (Rappelons que lors du greffage sur le premier lot, le changement de pente intervenait à un taux de l'ordre de 33 %).

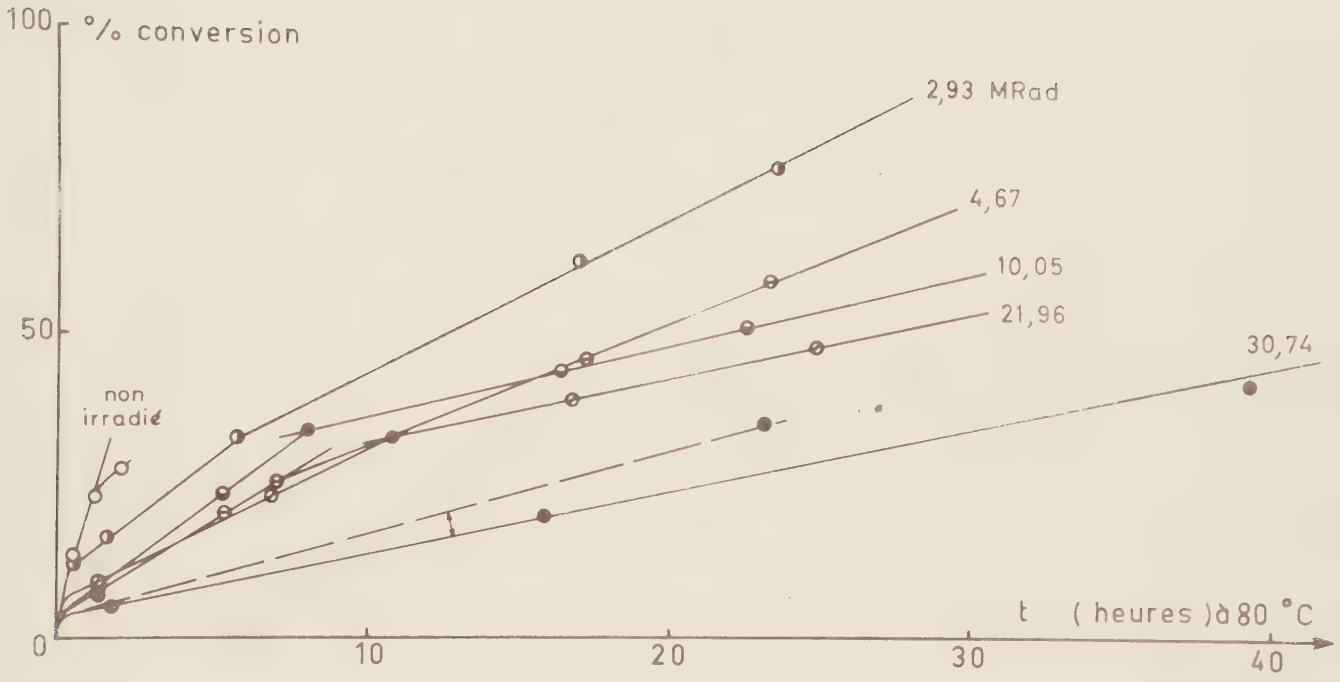


Figure 21 : Conversion de l'acrylonitrile en fonction du temps de chauffage à 80°C (premier lot de polystyrène).

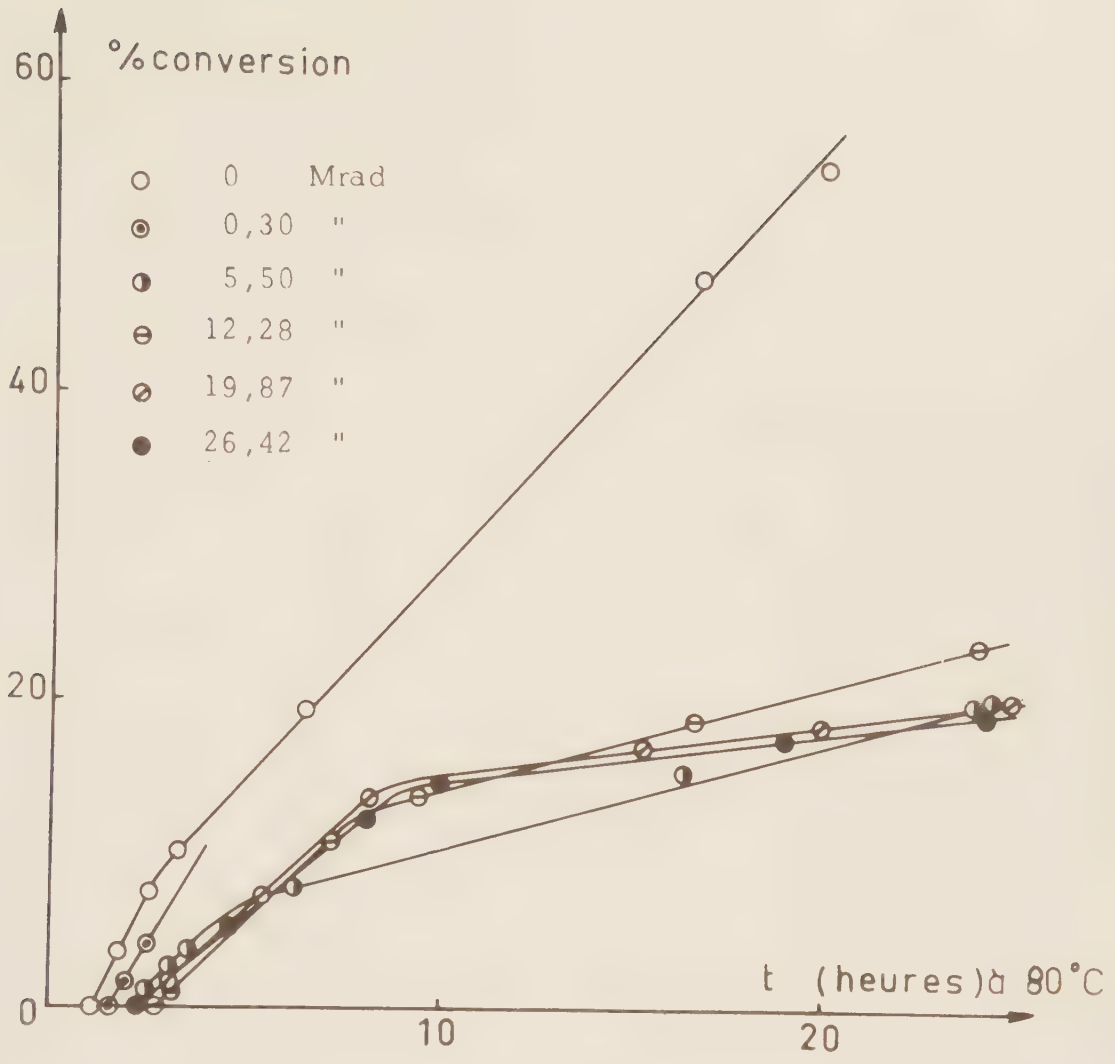


Figure 22 : Conversion de l'acrylonitrile en fonction du temps de chauffage à 80°C (second lot de polystyrène).

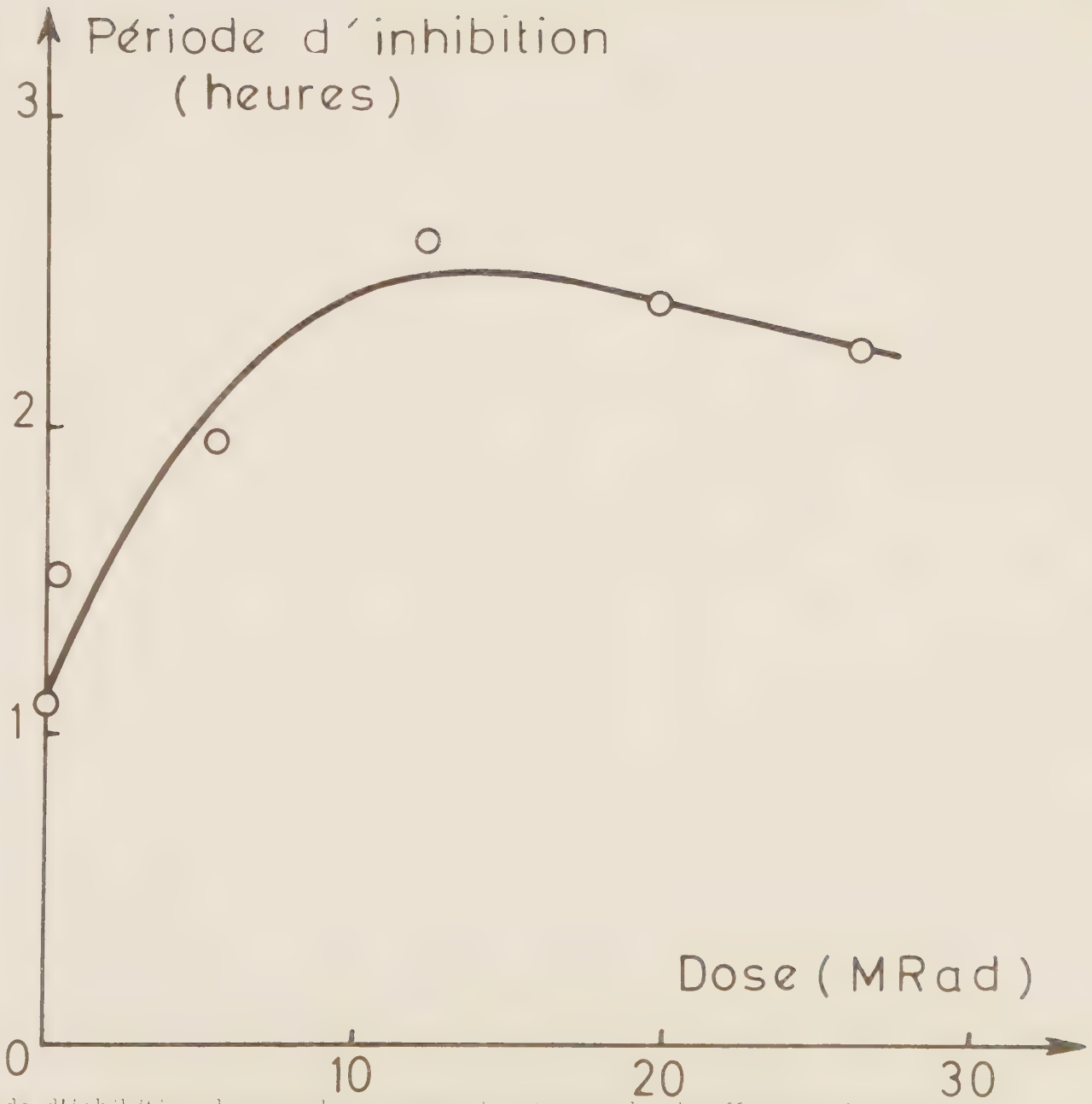


Figure 23 : Période d'inhibition des courbes conversion-temps de chauffage en fonction de la dose (second lot de polystyrène).

IV. 1.2. Influence de la dose de préirradiation

Les courbes représentant la variation de la vitesse de conversion en fonction de la dose présentent deux parties (Fig. 24) :

- Dans la première partie la vitesse diminue fortement proportionnellement à la dose. Ceci correspond à la destruction des peroxydes pré-existants, dont le mécanisme s'insère dans le schéma général de peroxydation en chaîne des polymères (28, 29). Par extrapolation, nous pouvons atteindre les doses nécessaires à la consommation de ces peroxydes : 1,2 Mrad et 0,4 Mrad pour les premier et second lots de polystyrène respectivement. Par ailleurs les pentes de ces parties linéaires sont égales ($\frac{\Delta V}{\Delta D} = -13,9\ \%.h^{-1}.\ Mrad^{-1}$).

- La seconde partie est commune aux deux lots de polystyrène et faiblement décroissante, proportionnellement à la dose ($\frac{\Delta V}{\Delta D} = -1,2 \times 10^{-2}\ \%.h^{-1}.\ Mrad^{-1}$).

Les courbes de variation de la vitesse "secondaire" en fonction de la dose présentent également deux parties (Fig. 25) :

- Dans la première partie la vitesse diminue fortement, mais dans des proportions moindres que la partie correspondante des courbes de la figure 24.

- La seconde partie est faiblement décroissante, proportionnellement à la dose. Les pentes sont sensiblement identiques pour les deux lots de polystyrène ($\frac{\Delta V}{\Delta D} \sim -2,5 \times 10^{-2}\ \%.h^{-1}.\ Mrad^{-1}$).

Nous pouvons émettre l'hypothèse sur laquelle nous reviendrons plus loin, que la réaction initiale observée avec le premier lot peut être amorcée par des radicaux piégés en concentration très faible (Fig. 21).

Nous avons supposé plus haut l'existence préalable dans le polystyrène non irradié de peroxydes dont nous ignorons la nature exacte (macroperoxydes ou peroxydes libres). Il est néanmoins vraisemblable que les deux lots de polystyrène contiennent les mêmes types de peroxydes. Nous essaierons par la suite de préciser ce point. La figure 24 nous permet, pour

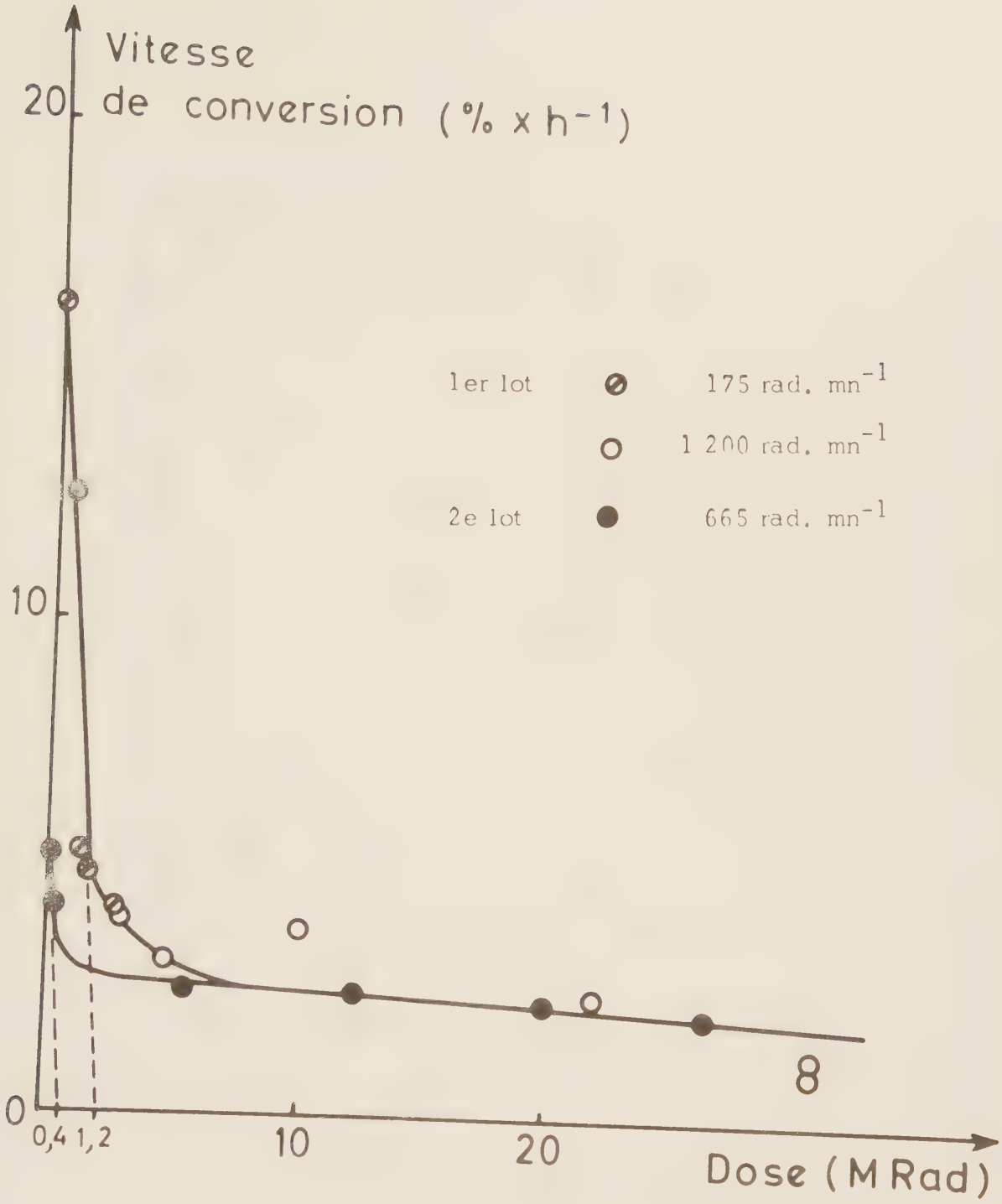


Figure 24 : Vitesse de conversion de l'acrylonitrile en fonction de la dose (premier et second lots de polystyrène).

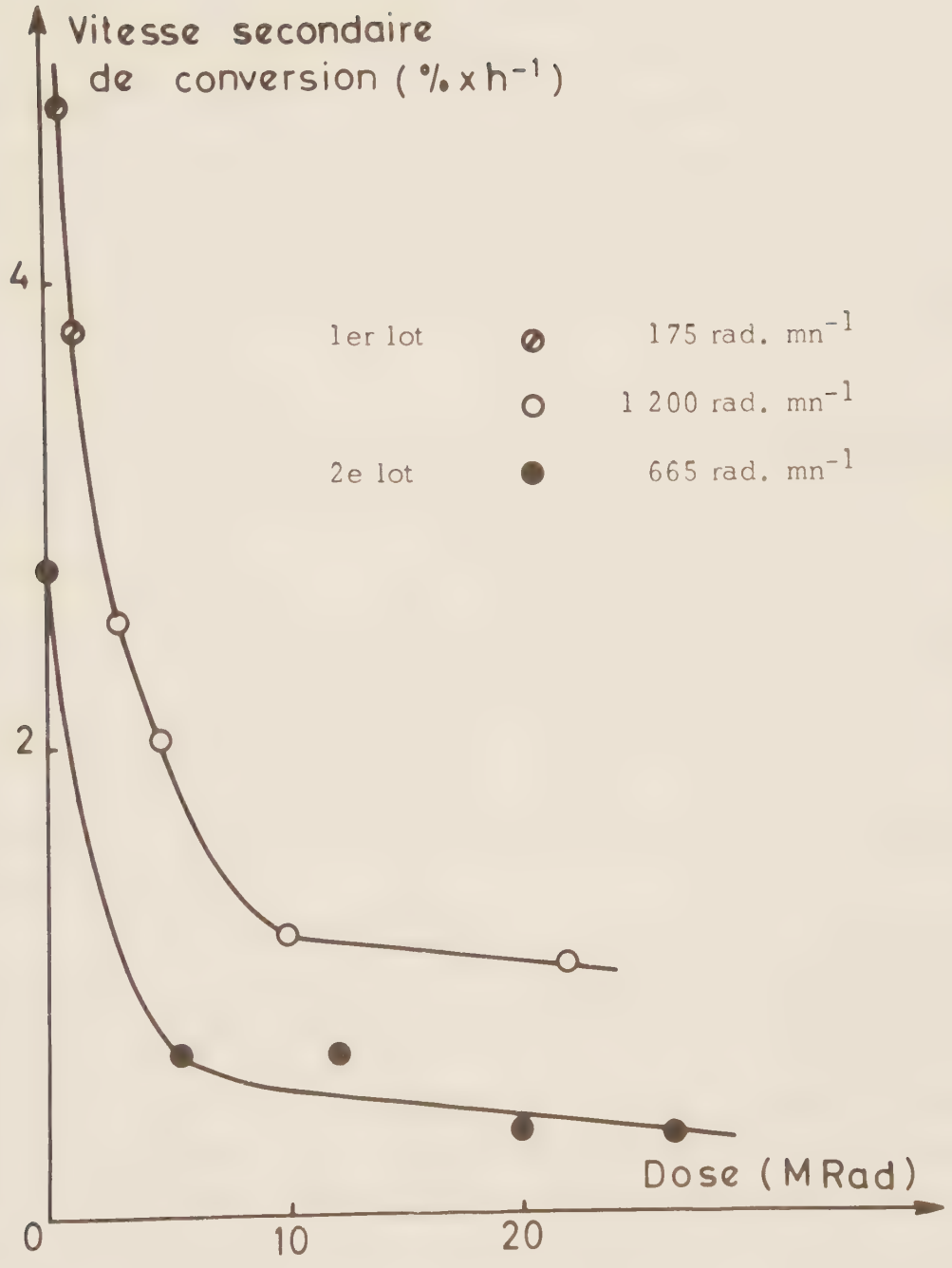


Figure 25 : Vitesse "secondaire" de conversion de l'acrylonitrile en fonction du débit de dose.

chaque lot de polystyrène, d'apprécier la dose nécessaire à la destruction de ces peroxydes et en admettant une valeur plausible de leur concentration initiale dans la matrice non irradiée, d'évaluer le rendement de disparition G(-peroxydes initiaux) de ces espèces, vraisemblablement identique pour le premier ou le second lot de polystyrène. Nous en déduisons que les degrés de peroxydation initiaux sont dans le même rapport que les doses d'irradiation nécessaires à la destruction des peroxydes (proche de 3). Supposons que leur concentration initiale dans la chaîne, c'est-à-dire le rapport $\frac{\text{nombre de motifs peroxydiques}}{\text{nombre de motifs styréniques}}$, est proche de 10^{-4} pour le second lot de polystyrène :

Dans l'unité de masse du polymère, il y $\frac{N_A}{\overline{M}_n}$ macromolécules, et par suite $10^{-4}\ N_A$ motifs peroxydiques (N_A nombre d'Avogadro).

Le rendement s'écrit :

$$G(\text{-peroxydes initiaux}) \sim \frac{10^{-4}\ N_A \times 10^2}{0{,}4 \times 10^6 \times 6{,}25 \times 10^{13}}$$

soit $G(\text{-peroxydes initiaux}) \sim 240$

Précisons que ce calcul ne tient pas compte de la présence éventuelle de peroxydes libres.

La seconde partie linéaire des courbes de conversion (Fig. 21 et 22) est beaucoup plus délicate à interpréter. Il est intéressant de noter, comme nous l'avons vu plus haut, que le changement de pente sur ces courbes intervient pour un taux de conversion relativement constant. La diminution de vitesse de greffage est peut-être due à la présence du polyacrylonitrile formé qui modifie le milieu réactionnel. Ce phénomène est certainement très complexe ; nous pouvons seulement tenter d'en donner une image. Lorsque le monomère contenu au sein d'une pelote de polystyrène est consommé, la polymérisation ne peut se poursuivre à l'intérieur de la pelote que par apport du monomère extérieur. Dans cette phase, la mobilité de l'acrylonitrile est fortement réduite et la vitesse de greffage serait en fait contrôlée par l'étape de

diffusion du monomère.

La seconde hypothèse que nous devons formuler est la formation, au cours de l'irradiation du polystyrène, d'inhibiteurs d'oxydation. La formation de benzaldéhyde semble assurée dans la dégradation oxydante du polystyrène (62, 88). Le benzaldéhyde, comme la plupart des aldéhydes aromatiques, est connu pour être très auto-oxydable, par fixation de l'oxygène moléculaire (89). Le mécanisme de formation du benzaldéhyde est suggéré par JELLINEK (90). Cette hypothèse rend compte du fait que la période d'inhibition des courbes de conversion augmente avec la dose (Fig. 23) et que la seconde partie des courbes de variation des vitesses en fonction de la dose est décroissante (Fig. 24 et 25). Il convient également de signaler que le second lot de polystyrène semble contenir des traces d'anti-oxydant résiduel (Fig. 23). Le benzaldéhyde peut amorcer une réaction d'inhibition en chaîne (88), ce qui pourrait expliquer le fait que l'inhibition est environ deux fois plus élevée dans le dernier stade de la réaction de greffage. La présence du benzaldéhyde n'est qu'une hypothèse. Il n'est pas impossible que l'inhibition soit due à la présence simultanée d'autres espèces inhibitrices.

IV. 1.3. Influence de l'intensité d'irradiation

Les figures 24 et 25 montrent que le débit de dose n'a pas d'influence sur la préirradiation à l'air du polystyrène.

IV. 2. GREFFAGE DU POLYSTYRENE PLASTIFIE PAR LE CHLOROFORME

Les deux lots de polystyrène ont été plastifiés par le chloroforme et irradiés à l'air. Puis on élimine une partie du chloroforme sous vide en ramenant sa concentration à une valeur plus faible, identique pour tous nos essais et égale à environ 15 parties pour 100 parties de polystyrène. Le polystyrène ainsi traité est placé au contact du monomère et le greffage est réalisé sous vide à 80°C.

IV. 2.1. Influence du temps de greffage

Les courbes de conversion de l'acrylonitrile obtenues avec différentes doses de préirradiation avaient toutes une forme analogue. La

figure 26 représente quelques-unes de ces courbes, se rapportant au premier lot de polystyrène. La forme linéaire de ces courbes permet de définir aisément pour chacune d'elles une vitesse de conversion.

Nous avions signalé, à propos de la préirradiation du second lot de polystyrène non plastifié, l'existence d'une période d'inhibition variant avec la dose (Fig. 23). Nous avons représenté, d'une manière analogue sur la figure 27, la variation de la période d'inhibition avec la dose dans le cas présent. Nous observons que :

- pour la plus faible concentration en plastifiant, il n'y a pas d'inhibition, ce qu'on peut attribuer à un amorçage plus rapide.

- pour la concentration la plus élevée, par contre, il y a toujours un temps d'inhibition, indépendant de la dose. Il convient de rappler à ce propos que des résultats récents (62) ont mis en évidence la formation de benzaldéhyde lors de la dégradation thermique du polystyrène irradié en solution dans le chloroforme, et par ailleurs qu'elle était moindre pour un polymère plus fortement irradié.

La figure 28 représente la variation de la vitesse de greffage de l'acrylonitrile sur le polystyrène non irradié, plastifié par le chloroforme, en fonction de la concentration du plastifiant. Rappelons qu'il y a possibilité de transfert d'énergie des hauts niveaux d'excitation des composés aromatiques au chloroforme (91) et en particulier que des expériences récentes ont montré l'existence d'un transfert d'énergie dans le cas de la radiolyse du polystyrène en présence de chloroforme (92).

IV. 2.2. Influence de la dose de préirradiation

La courbe de variation de la vitesse de conversion en fonction de la dose présente dans le cas du premier lot de polystyrène une partie initiale linéaire puis on atteint finalement un état stationnaire (Fig. 29, courbe A). Ceci signifie que les vitesses de formation et de destruction des peroxydes deviennent équivalentes. La dose d'apparition de l'état stationnaire est de 1 - 1,5 Mrad. Pour des doses plus élevées, on observe une légère diminution de la vitesse probablement due à une vitesse de formation d'inhibiteurs supé-

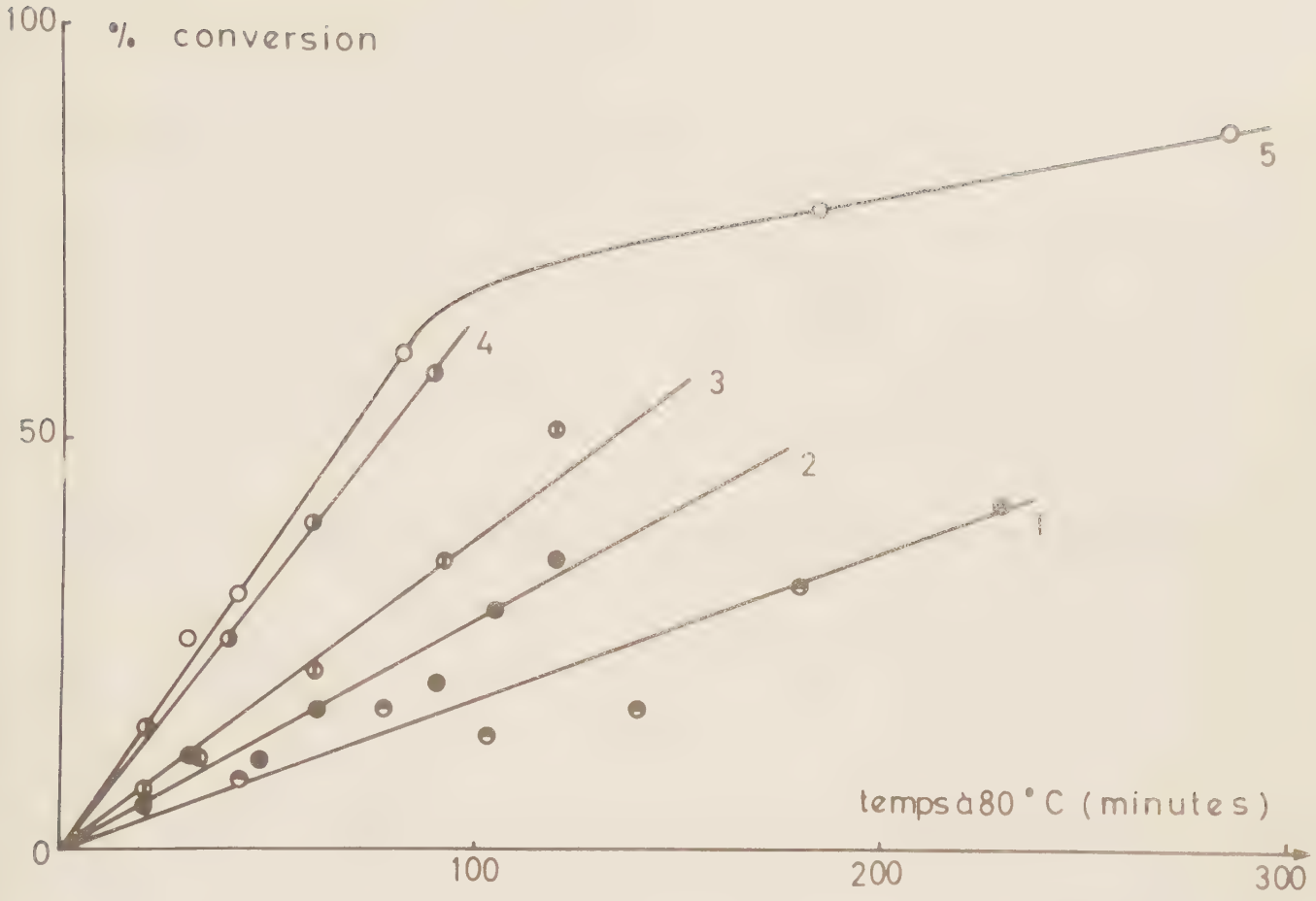


Figure 26 : Conversion de l'acrylonitrile en fonction du temps de chauffage à 80°C (premier lot de polystyrène plastifié par le chloroforme)
1 : 0 Mrad ; 2 : 0,05 Mrad ; 3 : 0,13 Mrad ;
4 : 0,42 Mrad ; 5 : 1,37 Mrad

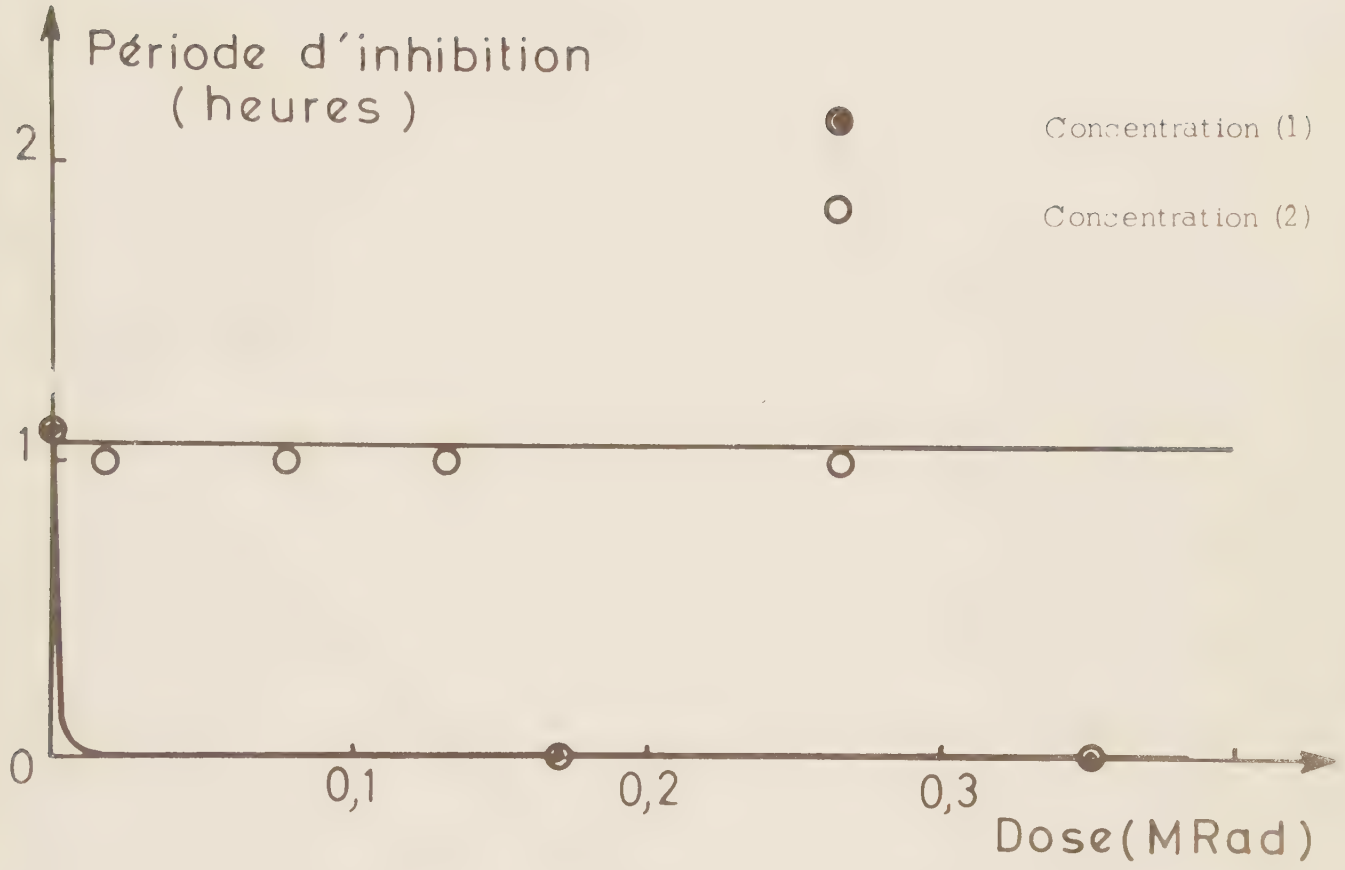


Figure 27 : Période d'inhibition des courbes conversion-temps de chauffage en fonction de la dose (second lot de polystyrène plastifié par le chloroforme).

Les concentrations (1) et (2) se rapportent aux phases irradiées de compositions suivantes (en parties) :

(1)	PSt	100
	$CHCl_3$	60
(2)	PSt	100
	$CHCl_3$	100

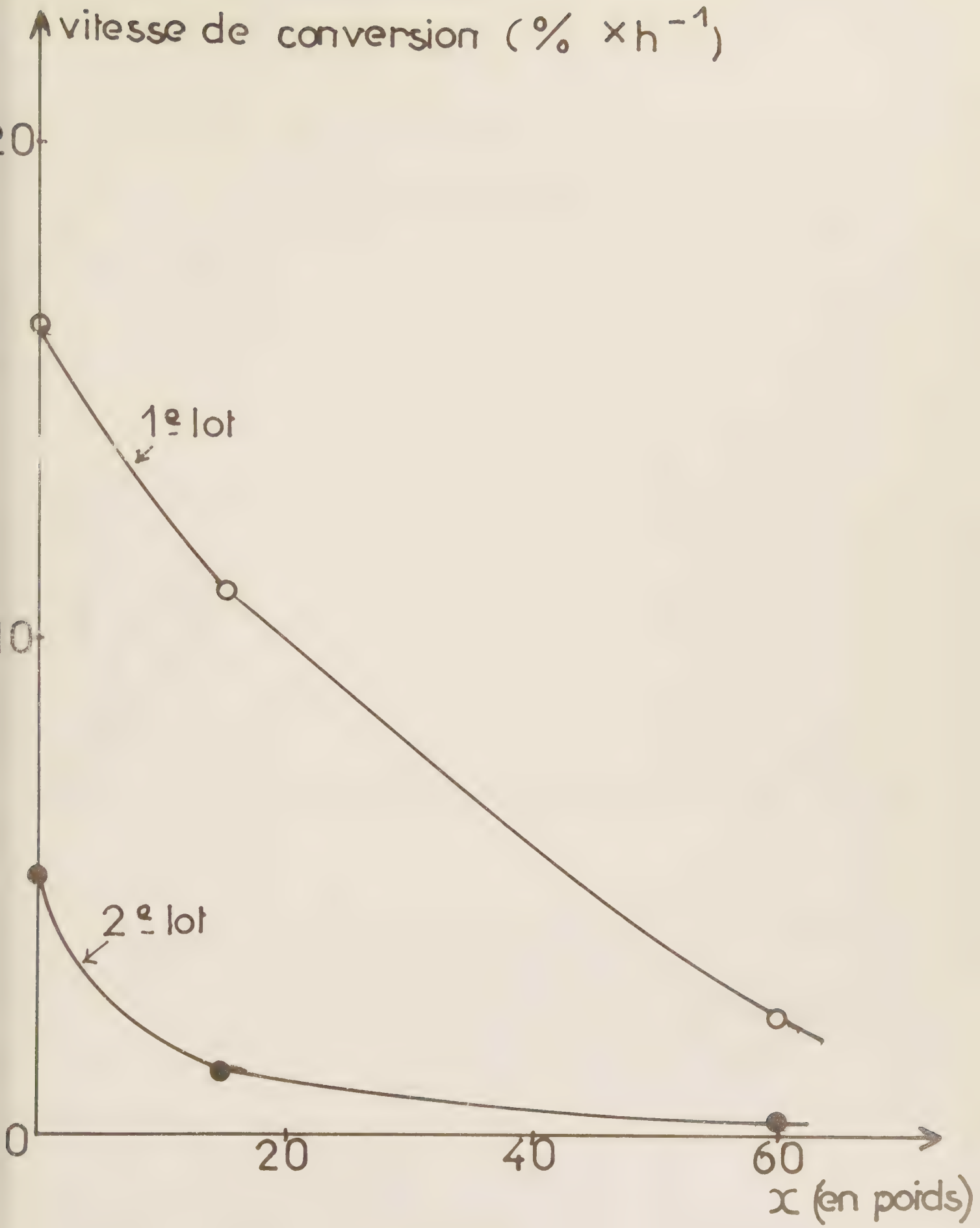


Figure 28 : Vitesse de conversion "thermique" à 80°C de l'acrylonitrile en fonction de la concentration x du plastifiant (100 parties de polystyrène plastifié par x parties de chloroforme)

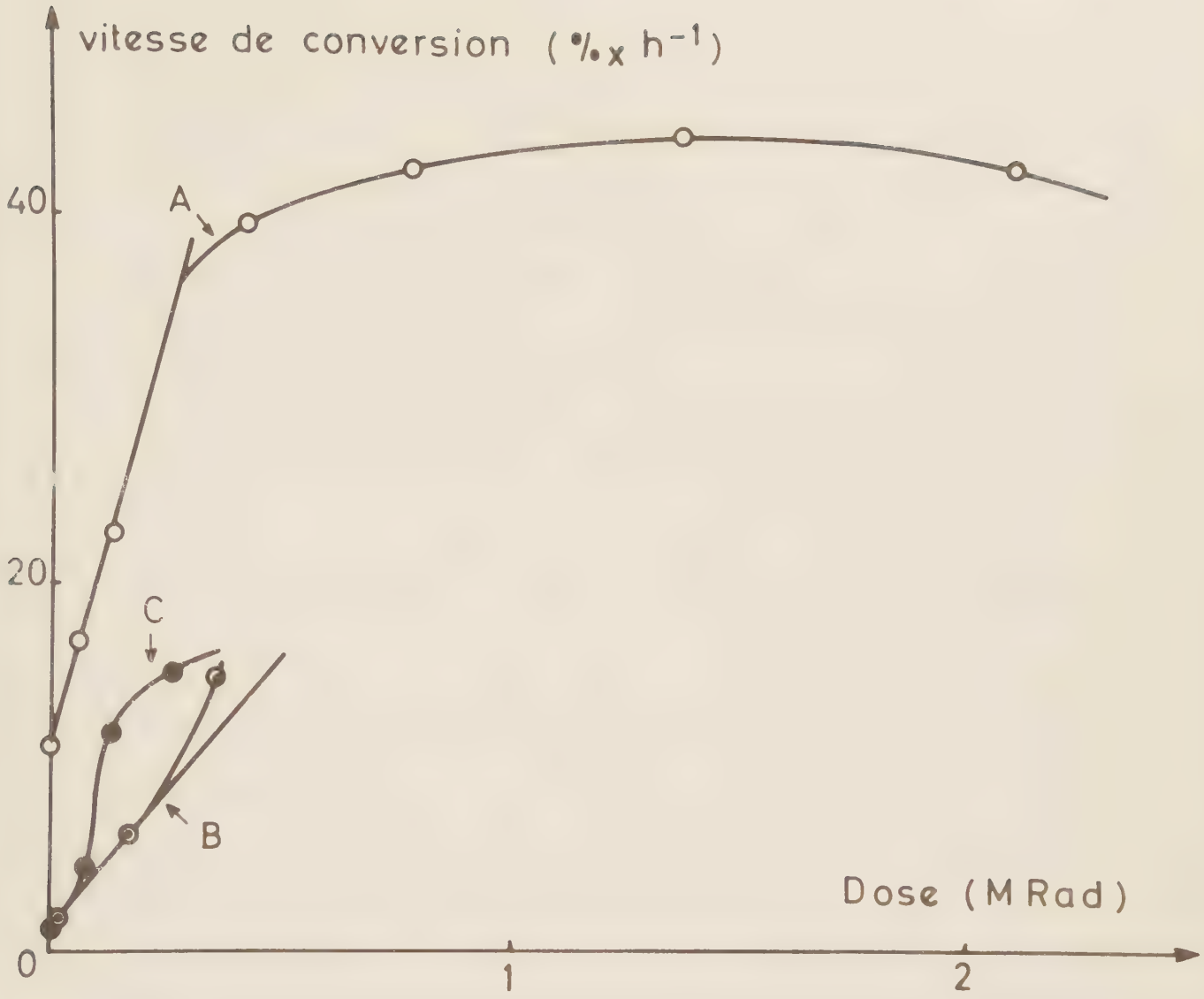


Figure 29 : Vitesse de conversion de l'acrylonitrile en fonction de la dose (polystyrène plastifié par le chloroforme)

Courbe	lot	composition de la phase irradiée (parties)	composition initiale de la phase greffée (parties)
A	1	PSt 100 $CHCl_3$ 60	PSt 100 $CHCl_3$ 15 AN 43
B	2	PSt 100 $CHCl_3$ 60	
C	2	PSt 100 $CHCl_3$ 100	

rieure à celle de formation des peroxydes. Dans le cas du second lot de polystyrène, nous n'avons pas utilisé de dose supérieure à 0,4 Mrad. Pour la concentration en plastifiant la plus faible (identique à celle employée pour le premier lot de polystyrène) la courbe de variation de la vitesse de conversion en fonction de la dose est accélérée (Fig. 29, courbe B). Pour la concentration en chloroforme la plus élevée, cette courbe a une forme sigmoïde (Fig. 29, courbe C). On note que pour 0,4 Mrad la vitesse de conversion est la même pour les deux concentrations.

Appelons vitesse "réduite" V, la vitesse de conversion mesurée corrigée de la vitesse de conversion "thermique", c'est-à-dire :

$$V = v_g \text{ (dose D donnée)} - v_g \text{ (dose D = 0)}$$

La figure 30 représente la variation du rapport des vitesses réduites du premier et du second lot de polystyrène $\frac{V_1}{V_2}$ en fonction de la dose pour une même concentration de plastifiant dans le polymère irradié (polystyrène 100 parties - chloroforme 60 parties). Nous observons que ce rapport $\frac{V_1}{V_2}$ est du même ordre de grandeur que celui des doses nécessaires à la destruction des peroxydes déterminées lors du greffage du monomère sur le polymère préirradié en l'absence de plastifiant (voir IV. 1.2.), c'est-à-dire du même ordre de grandeur que le rapport des degrés de peroxydation initiaux des deux lots de polystyrène.

IV. 2.3. Influence de la concentration du plastifiant dans la phase préirradiée

Cette étude a été menée avec le 2e lot de polystyrène dont le degré de peroxydation initial est le plus faible. Les courbes B et C de la figure 29 se rapportent au greffage du monomère sur le polymère irradié en présence de quantités croissantes de plastifiant. Nous observons que l'augmentation de la concentration du chloroforme dans la phase préirradiée favorise le greffage, tout au moins pour des doses d'irradiation inférieures à 0,4 Mrad.

La figure 31 représente la variation du rapport des vitesses

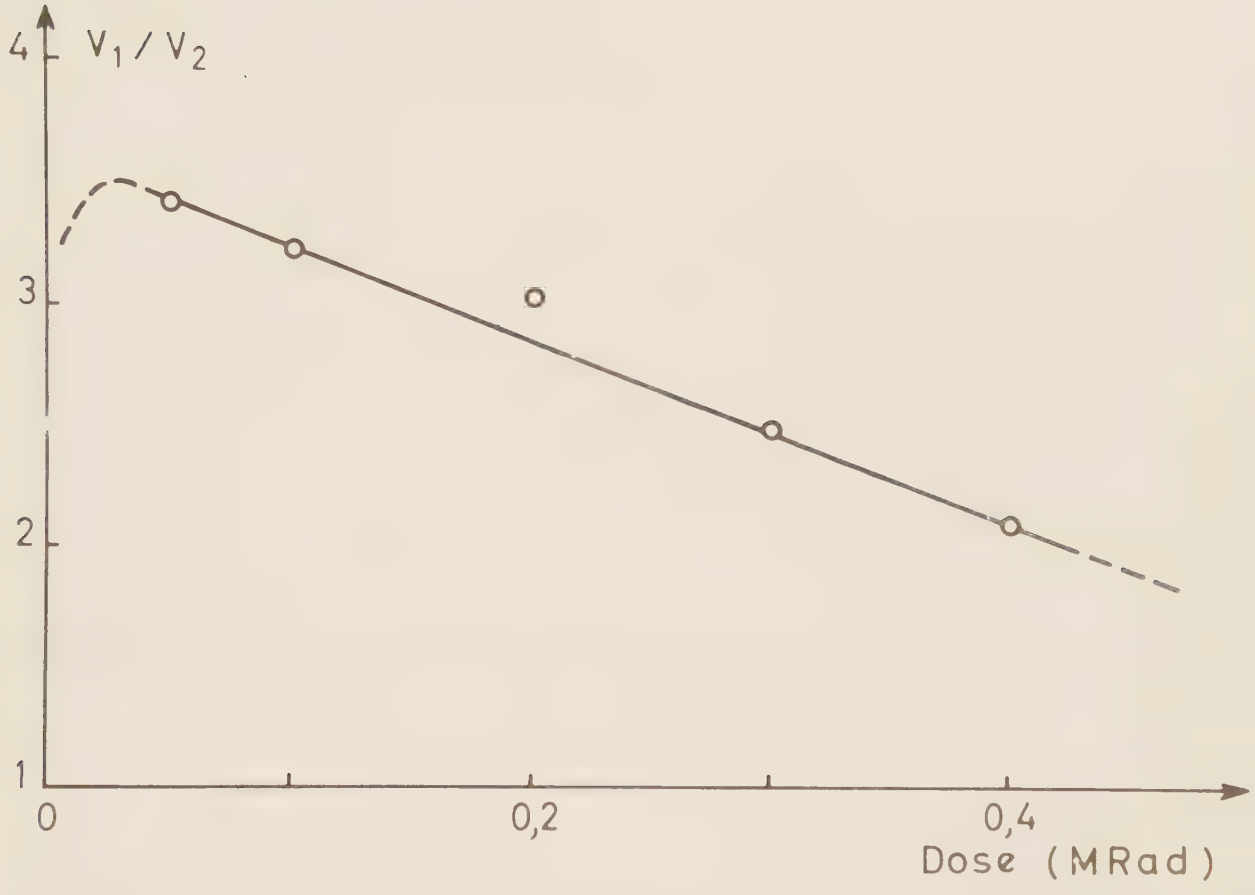


Figure 30 : Rapport des vitesses réduites de conversion V_1 et V_2 en fonction de la dose

V_1 se rapporte au premier lot de polystyrène (courbe A, Fig. 29)

V_2 se rapporte au second lot de polystyrène (courbe B, Fig. 29)

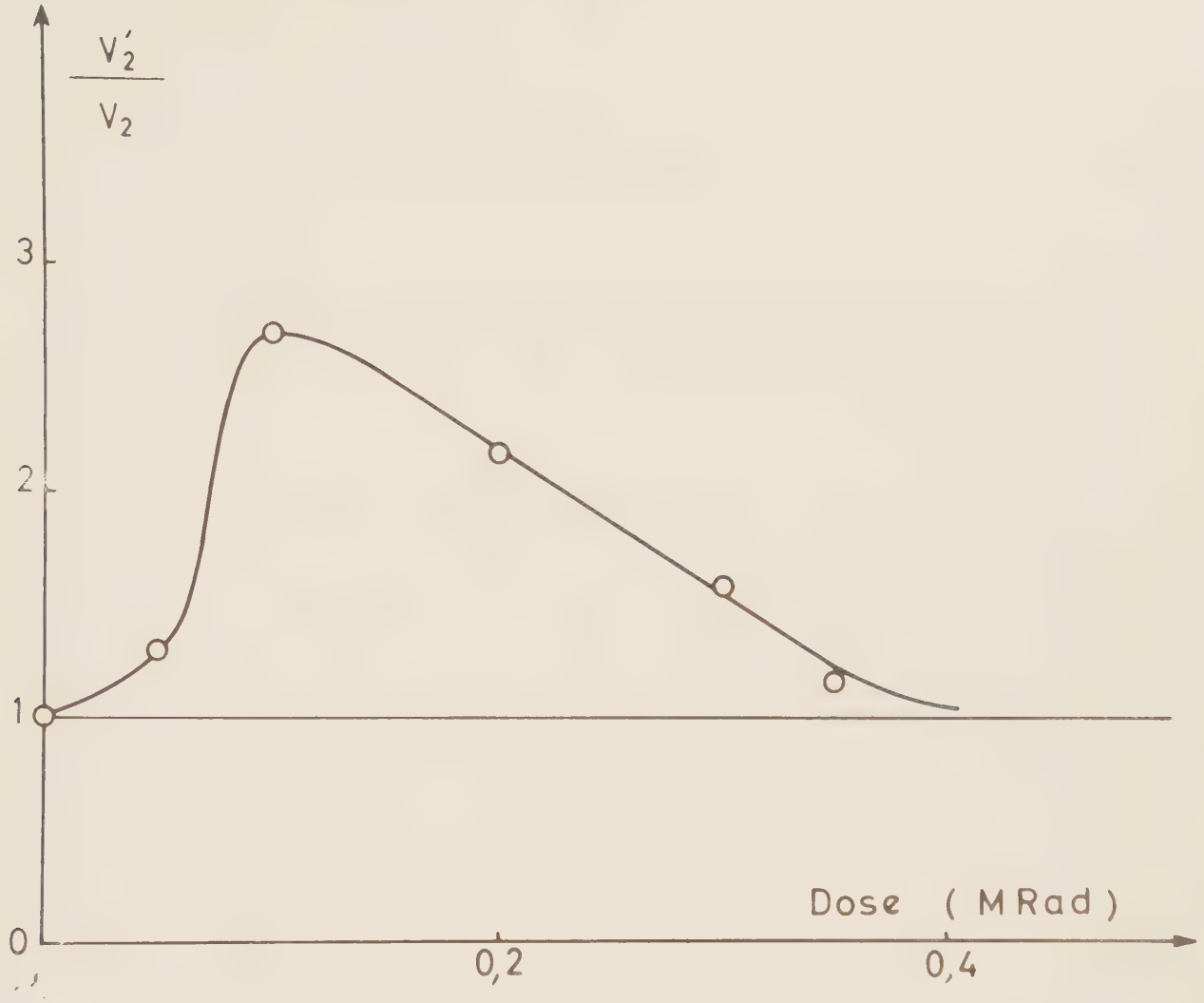


Figure 31 : Rapport des vitesses réduites de conversion V_2' et V_2 en fonction de la dose (second lot de polystyrène).

V_2 se rapporte à la courbe B de la figure 29

V_2' se rapporte à la courbe C de la figure 29

réduites $\frac{V'_2}{V_2}$ en fonction de la dose. V_2 se rapporte à l'irradiation du système (polystyrène 100 parties - chloroforme 60 parties). V'_2 se rapporte à l'irradiation du système (polystyrène 100 parties - chloroforme 100 parties). La valeur de ce rapport est maximum pour une dose très faible, de l'ordre de 0,1 Mrad.

IV. 3. GREFFAGE DU POLYSTYRENE PLASTIFIE PAR LE BENZENE

Cette étude a été menée uniquement avec le second lot de polystyrène.

IV. 3.1. Influence du temps d'irradiation

Les courbes de conversion de l'acrylonitrile obtenues pour des doses de préirradiation croissantes sont toutes des droites (Fig. 32). Pour chaque dose, la vitesse de conversion est définie comme la pente de la droite correspondante. Il convient de signaler qu'il existe une période d'inhibition dans ce cas. Celle-ci augmente légèrement lorsque la dose s'élève, sensiblement dans les mêmes proportions que dans le cas du greffage sur le polystyrène irradié en l'absence de plastifiant. Signalons que des aldéhydes aromatiques ont été identifiées dans les produits de radiolyse à l'air du benzène (95).

Notons enfin que la vitesse de conversion "thermique" du monomère est abaissée de 5,2 % x h^{-1} à 0,92 % x h^{-1} lorsque le polystyrène est plastifié (polystyrène 100 parties - benzène 10 parties).

IV. 3.2. Influence de la dose de préirradiation

La courbe de variation de la vitesse de conversion en fonction de la dose présente deux parties : une partie initiale décroissante jusqu'à 0,1 Mrad, puis une seconde partie où la vitesse de conversion augmente faiblement avec la dose (Fig. 33). La partie initiale peut être attribuée à la destruction des peroxydes préexistants. La dose nécessaire à cette destruction est faible, de l'ordre de 0,1 Mrad. Nous pouvons évaluer le rendement de disparition de ces espèces (pour ce type de calcul, se reporter au paragraphe IV. 1.2.) :

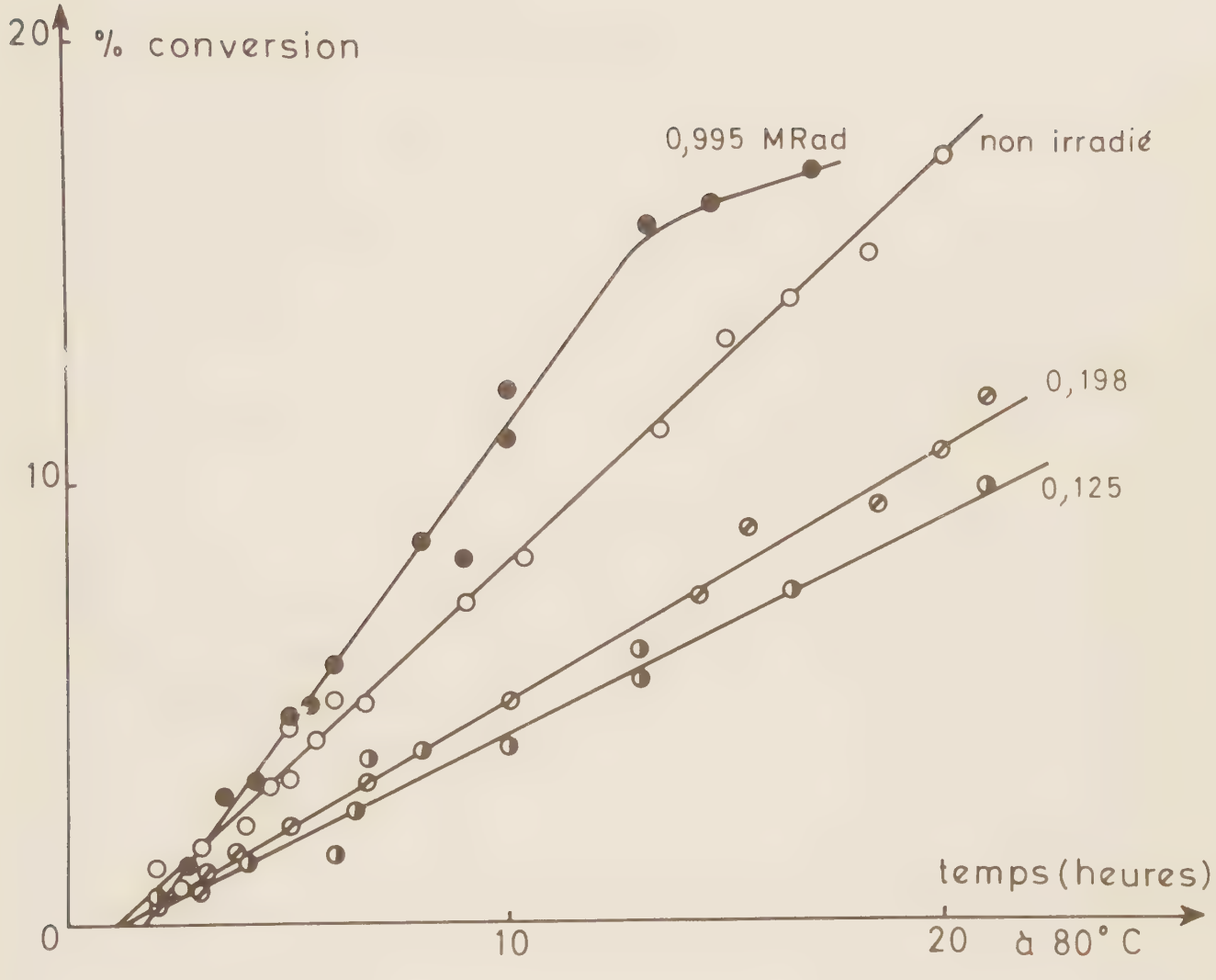


Figure 32 : Conversion de l'acrylonitrile en fonction du temps de chauffage à 80°C (second lot de polystyrène plastifié par le benzène)

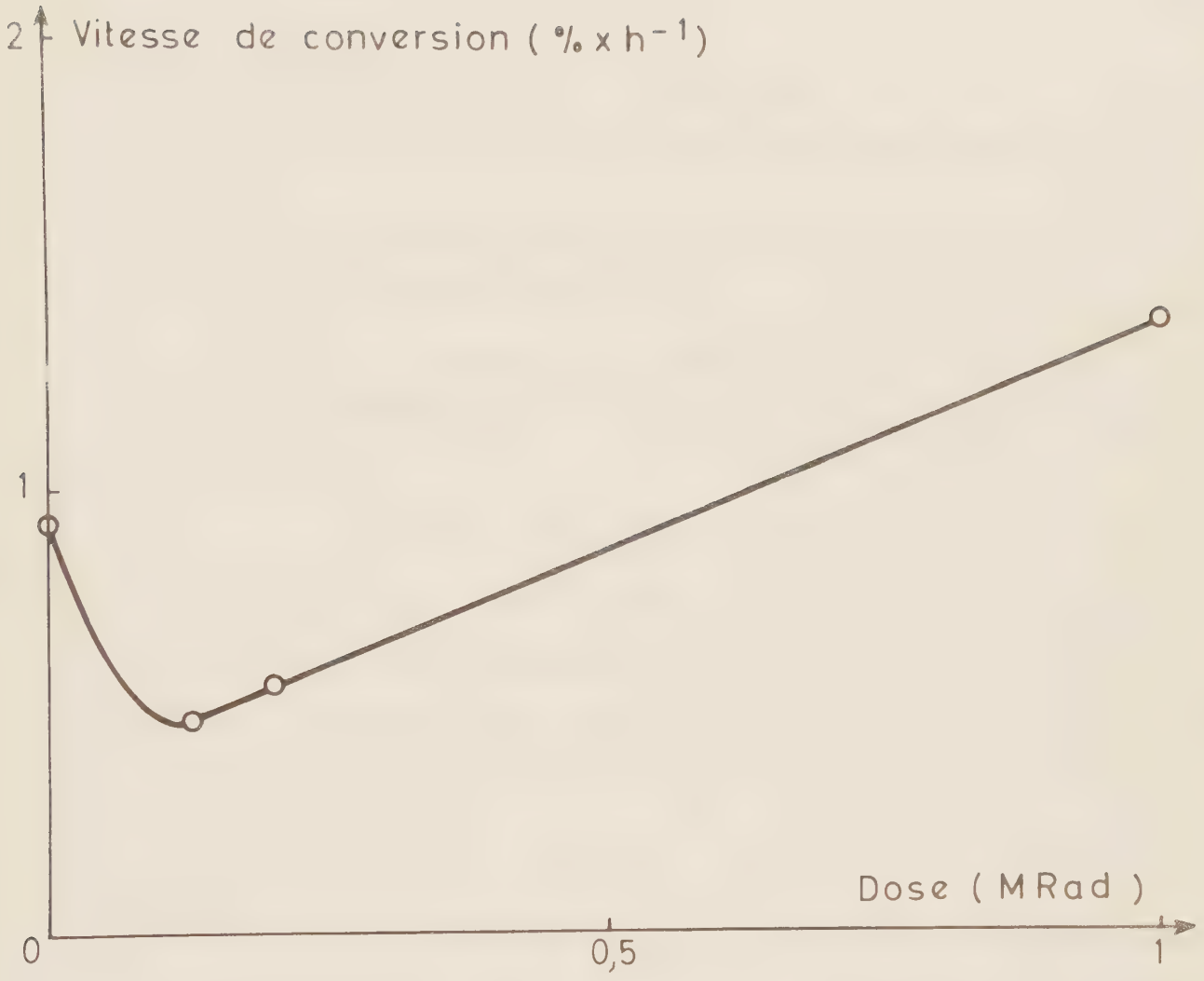


Figure 33 : Vitesse de conversion de l'acrylonitrile en fonction de la dose (second lot de polystyrène plastifié par le benzène).

Composition de la phase irradiée (parties)		Composition initiale de la phase greffée (parties)	
PSt	100	PSt	100
Benzène	60	Benzène	10
		AN	43

G(-peroxydes initiaux) $\sim$ 960

Ce calcul suppose que le gonflement du polymère par le benzène ne modifie pas la concentration initiale en peroxydes ($\sim 10^{-4}$, voir IV. 1.2.).

Le fait que dans la seconde partie de la courbe, la vitesse de conversion augmente légèrement avec la dose suggère plusieurs observations :

- la plastification du polystyrène par le benzène rend possible le développement d'une peroxydation en chaîne ;

- les faibles variations de la vitesse de conversion lorsque la dose augmente sont à rapprocher de l'effet protecteur des noyaux phényles, largement décrit dans la littérature (94).

La figure 34 représente la variation du rapport des vitesses réduites $\frac{V_{CH Cl_3}}{V_{Benzène}}$ en fonction de la dose pour des doses supérieures à 0,1 Mrad. Les vitesses correspondent à une même concentration en plastifiant dans le polymère irradié (polystyrène 100 parties - plastifiant 60 parties). Signalons que $V_{CH Cl_3}$ se rapporte à la plastification du polymère par le chloroforme ($V_{CH Cl_3} = V_2$) et $V_{Benzène}$ se rapporte à la plastification par le benzène. On voit que le rapport $\frac{V_{CH Cl_3}}{V_{Benzène}}$ est relativement constant, de l'ordre de 44.

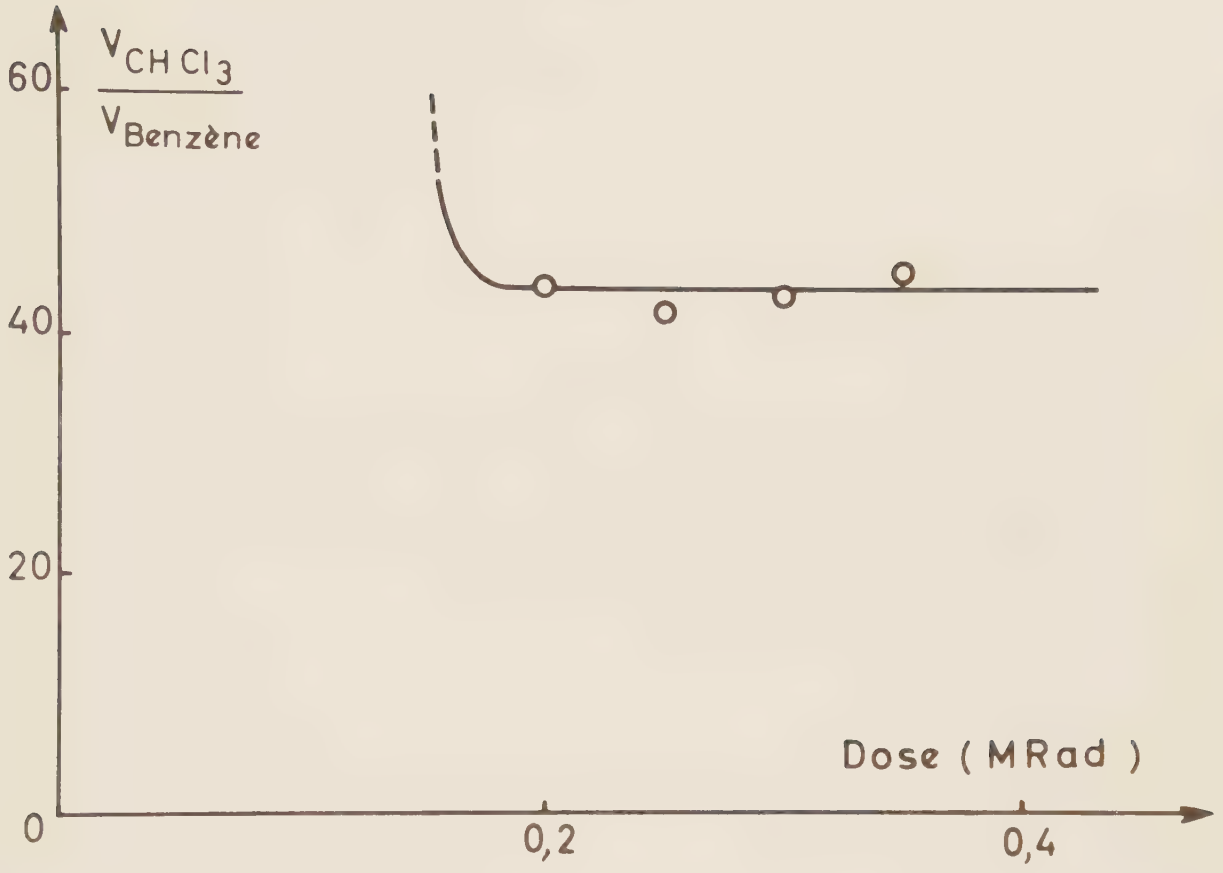


Figure 34 : Rapport des vitesses réduites de conversion V_{CHCl_3} et $V_{Benzène}$ en fonction de la dose (second lot de polystyrène)

$V_{CHCl_3} = V_2$ se rapporte à la courbe B de la figure 29

$V_{Benzène}$ se rapporte à la courbe de la figure 33

CHAPITRE V

CARACTERISATION DES COPOLYMERES GREFFES POLYSTYRENE-POLYACRYLONITRILE OBTENUS PAR LA METHODE DIRECTE

RESULTATS EXPERIMENTAUX

V. 1. FRACTIONNEMENT DES POLYMERES

Les méthodes de fractionnement utilisées ont été décrites ci-dessus dans le chapitre II.6. Nous mentionnons ici les expériences d'extraction fractionnée effectuées sur ces polymères et présentons les résultats obtenus dans la précipitation fractionnée de ces mêmes polymères.

Nos expériences portent sur les résidus d'extraction par le toluène des produits d'irradiation, c'est-à-dire sur des mélanges pouvant contenir du polyacrylonitrile à côté du copolymère greffé polystyrène-polyacrylonitrile.

V. 1.1. Extraction fractionnée

Les résidus, insolubles dans le toluène, sont soumis à des extractions par une série de mélanges diméthylformamide (DMF)-toluène. Les figures 35 et 35 bis, représentent, à titre d'illustration, la composition des fractions extraites en fonction du poids cumulé pour deux échantillons issus de l'irradiation, renfermant respectivement 72,5 et 80 % d'acrylonitrile (mesures I.R.). Les nombres portés sur les courbes indiquent la fraction en volume du diméthylformamide dans le mélange solvant utilisé. On peut tirer de ces courbes les conclusions suivantes :

- les mélanges contenant moins de 60 % en volume de diméthylformamide n'extraient aucune fraction de polymère.

- les mélanges contenant entre 60 et 80 % de diméthylformamide approximativement permettent d'extraire des fractions dont la teneur en polyacrylonitrile est comprise entre 40 - 50 % et 70 _ 80 %. Précisons que ces fractions ne représentent qu'une faible proportion de l'échantillon étudié (10 à 30 % en poids).

- les mélanges contenant plus de 80 % de diméthylformamide dissolvent la presque totalité de l'échantillon. Cette technique ne permet donc pas d'isoler de fraction dont la teneur en acrylonitrile excède la teneur moyenne de l'échantillon (70 - 80 %) et à fortiori de mettre en évidence la présence éventuelle de polyacrylonitrile pur. Un essai de sous-fractionnement n'a pas permis de caractériser du polyacrylonitrile dans les fractions les plus riches

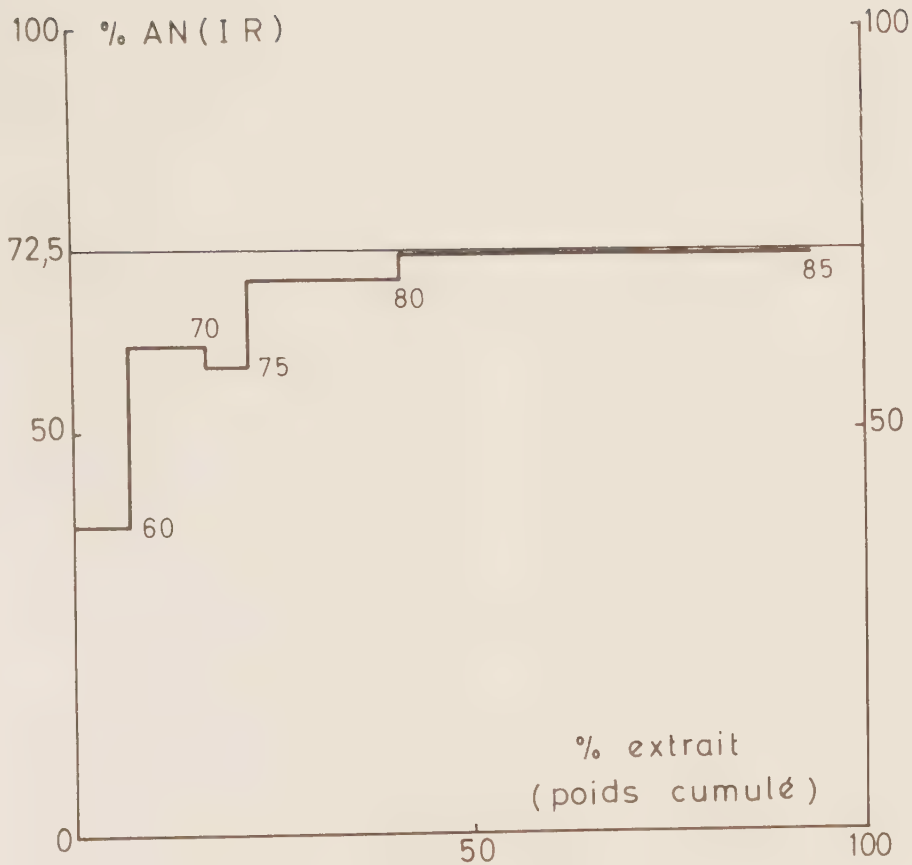


Figure 35 :

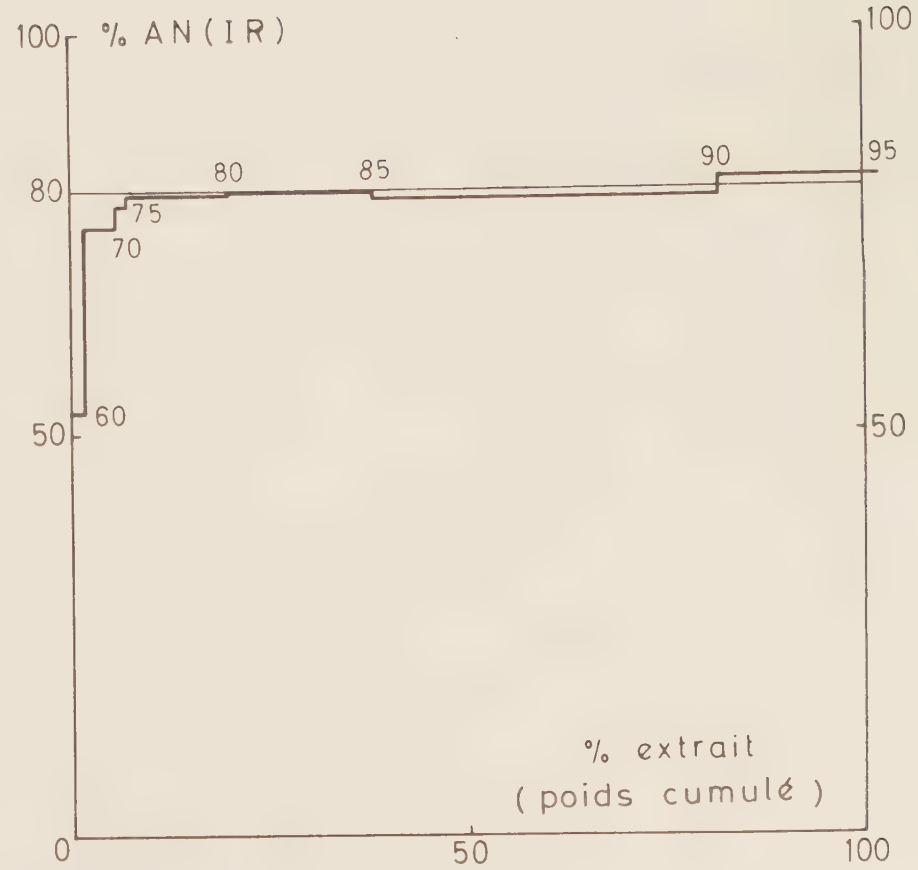


Figure 35 bis :

Fractionnement par extraction de deux polymères de compositions moyennes 72,5 et 80 % AN (extraction par des mélanges solvants toluène-diméthylformamide progressivement enrichis en diméthylformamide).

en acrylonitrile. Ces expériences suggèrent l'existence en solution d'associations importantes entre les greffons polyacrylonitrile du copolymère. De telles associations sont bien connues pour les copolymères greffés, comportant du polyacrylonitrile (4, 83 - 85).

V. 1.2. Précipitation fractionnée avec le couple diméthylformamide-méthanol

Le résidu de l'extraction par le toluène des produits d'irradiation était dissous dans le diméthylformamide (solution à 1 %) puis soumis à une précipitation fractionnée par le méthanol, à température ambiante. Les figures 36 et 36 bis se rapportent aux précipitations fractionnées d'un résidu et d'un mélange du même résidu et de polyacrylonitrile, respectivement. Dans les deux expériences, la variation du poids cumulé en fonction du γ de précipitation se présente sous la forme de courbes continues, à une seule vague (courbes 1, Fig. 36 et 36 bis). La teneur en acrylonitrile des fractions diminue progressivement de 80 % jusqu'à 5 - 10 % pour une valeur de γ proche de 0,24, puis augmente pour des valeurs de γ supérieures (courbes 2, Fig. 36 et 36 bis). Le minimum sur ces dernières courbes peut être attribué à plusieurs phénomènes simultanés :

- précipitation du polystyrène (retenu par le copolymère dans le résidu d'extraction). Le γ de début de précipitation du polystyrène utilisé, déterminé dans les mêmes conditions de température et de concentration, est égal à 0,23.

- superposition des distributions en masse et en composition du copolymère greffé.

La courbe 2 de la figure 36 bis se rapportant au mélange (résidu-polyacrylonitrile) présente une discontinuité dans la partie décroissante. La même discontinuité est visible, si l'on représente la teneur en acrylonitrile des fractions en fonction du poids cumulé (Fig. 37), et que l'on superpose les courbes des deux expériences ; elle amorce une vague correspondant vraisemblablement à la précipitation du polyacrylonitrile (partie hachurée). Bien que cette hypothèse soit hasardeuse, il est possible ainsi de calculer la quantité globale de polyacrylonitrile précipité. Connaissant la quantité

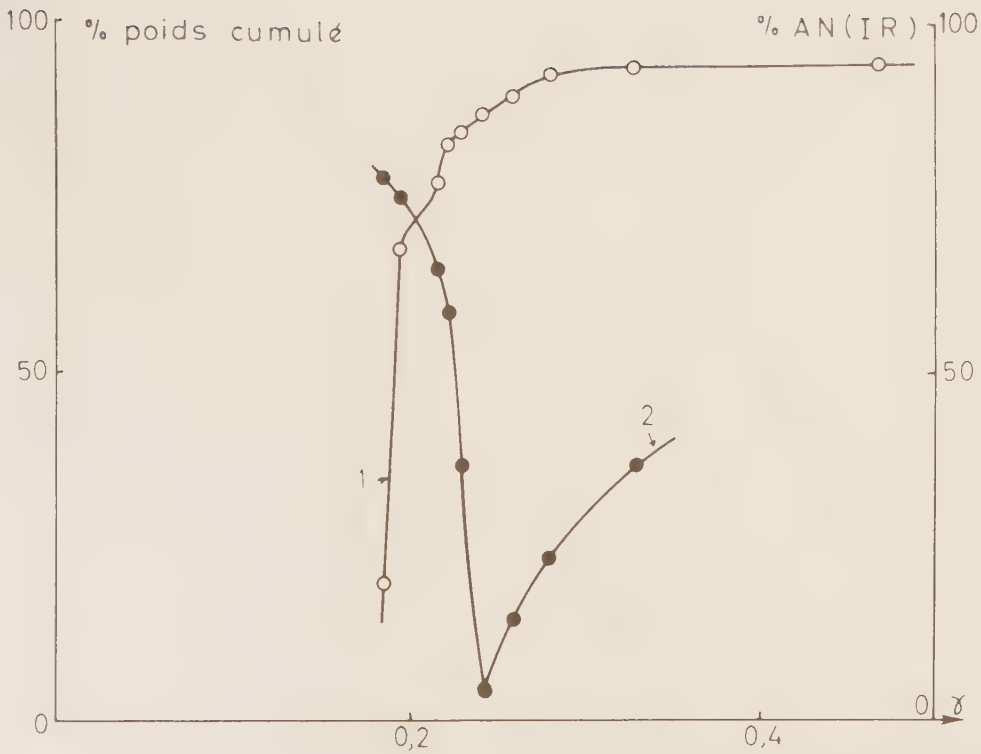


Figure 36 :

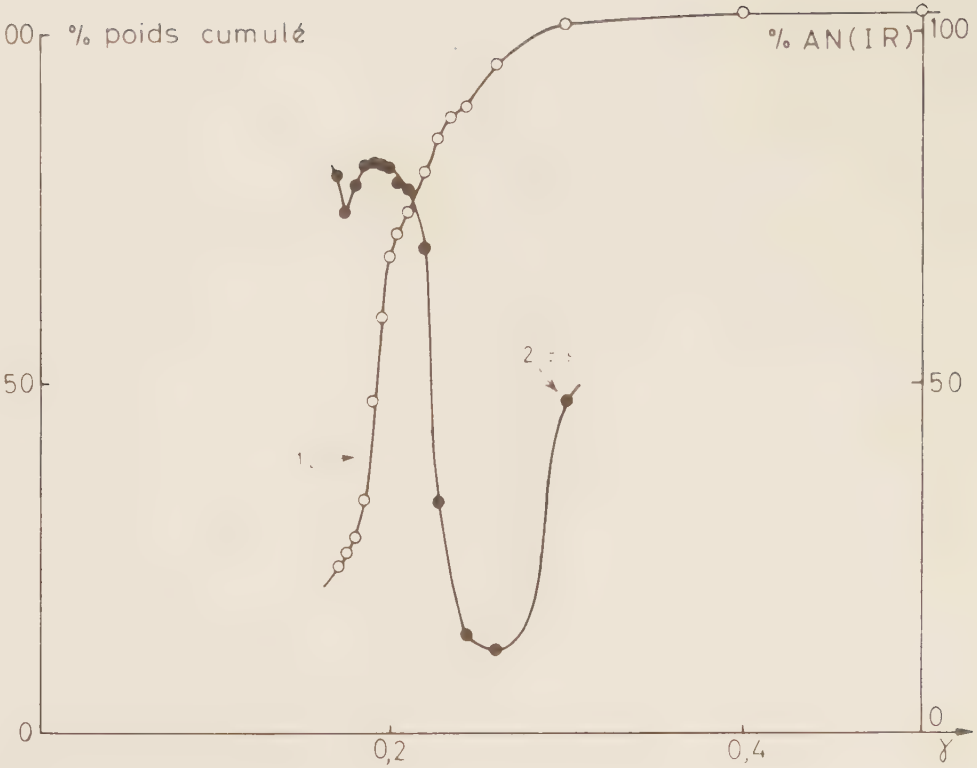


Figure 36 bis :

Précipitations fractionnées diméthylformamide-méthanol d'un polymère et d'un mélange 70 - 30 en poids du même polymère et de polyacrylonitrile.

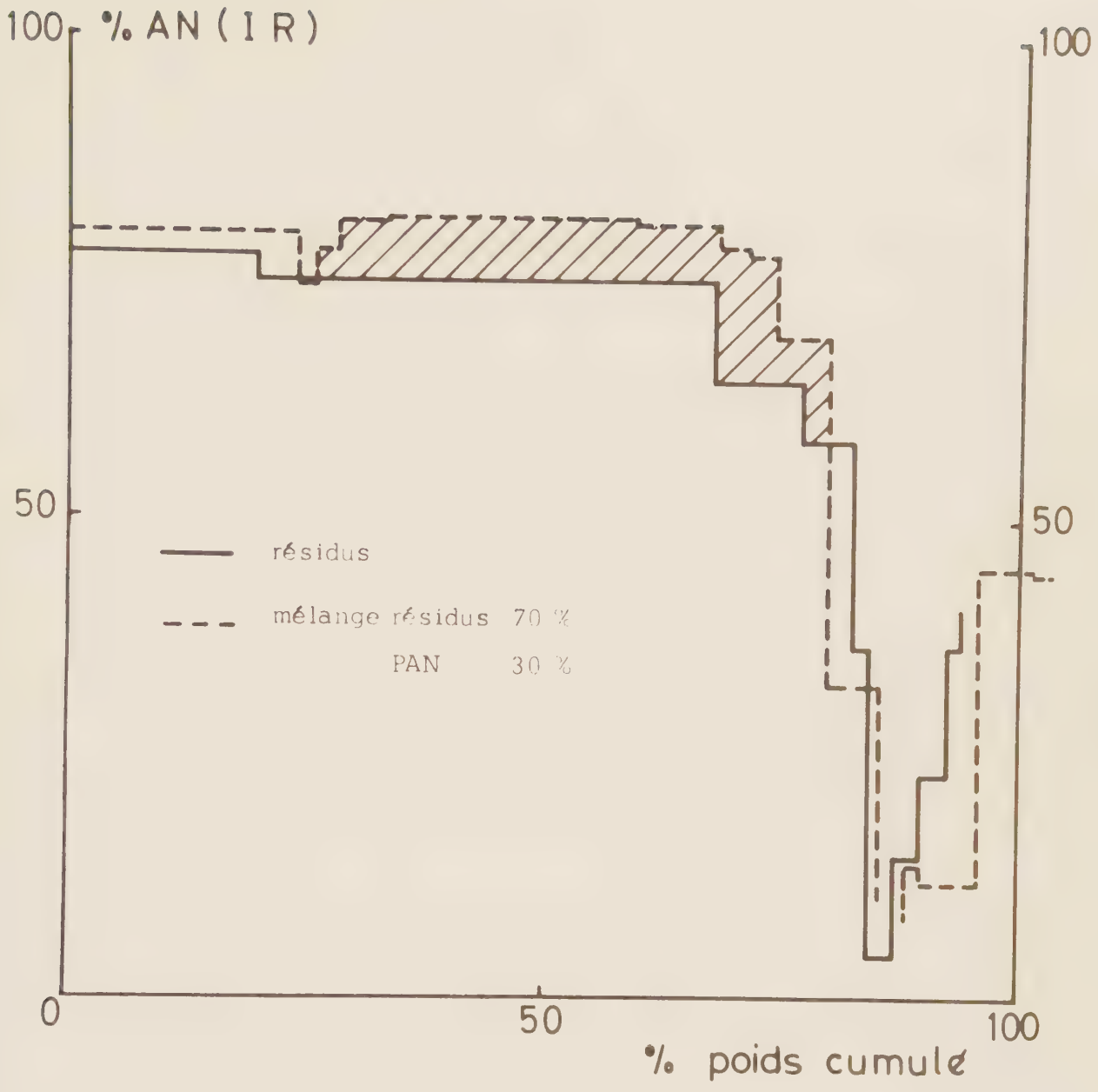


Figure 37 : Compositions des fractions au cours des précipitations fractionnées diméthylformamide-méthanol d'un polymère et d'un mélange 70-30 du même polymère et de polyacrylonitrile.

de polyacrylonitrile ajouté, nous pouvons supposer que le complément correspond au polyacrylonitrile homopolymère formé au cours du greffage. Nous reviendrons plus loin sur le résultat obtenu pour cet essai : 12 % d'acrylonitrile homopolymérisé pour un taux de conversion globale du monomère proche de 67 %.

Il est visible sur l'ensemble des figures 36 et 36 bis que cette méthode de fractionnement ne permet pas d'isoler des fractions dont la teneur en acrylonitrile excède 80 % environ et à fortiori le polyacrylonitrile homopolymère éventuellement formé. Or il est connu qu'il existe un équilibre entre les chaînes de polyacrylonitrile auto-associées et libres et que cet équilibre est fonction de la concentration (83, 84). Nous avons par conséquent refractionné les fractions les plus importantes en abaissant la concentration initiale du polymère dans le diméthylformamide de 1 % à 0,25 %. Ces fractions se sont avérées homogènes en composition.

V. 1.3. Précipitation fractionnée avec le couple diméthylsulfoxyde-méthanol

Il convient de rappeler que le diméthylsulfoxyde a été utilisé pour séparer le polyacrylonitrile d'un copolymère séquencé polystyrène-polyacrylonitrile (97), la séparation n'étant d'ailleurs pas quantitative.

Nous avons précisé plus haut (II.6.2.) que cette méthode de fractionnement peut se décomposer elle-même en deux étapes :

- extraction par le diméthylformamide du résidu issu des produits d'irradiation (III.6.) ;
- précipitation fractionnée de l'extrait obtenu par le couple solvant-non solvant diméthylsulfoxyde-méthanol.

V. 1.3.1. Extraction par le diméthylsulfoxyde

L'extraction par le diméthylsulfoxyde est menée à température ambiante dans des solutions à 0,5 %. Elle permet en principe de rassembler dans l'extrait le polyacrylonitrile homopolymère et les fractions du copolymère les plus riches en polyacrylonitrile car le polystyrène est rigoureusement insoluble dans le diméthylsulfoxyde dans ces conditions.

Les résultats I.R. montrent effectivement que l'extrait est

plus riche en acrylonitrile que le résidu traité. Une série d'extractions effectuées sur les résidus issus de produits obtenus dans les mêmes conditions d'irradiation (voir Tableau I) permet d'apprécier en fonction de la conversion globale du monomère l'importance relative de cet extrait. Celui-ci ne contient que 20 à 40 % du polyacrylonitrile formé, excepté au début de la réaction (doses d'irradiation très faibles) où l'extrait contient la presque totalité du polyacrylonitrile formé.

Ce dernier point suggère que les premières chaînes d'acrylonitrile formées sont greffées sur des chaînes de polystyrène relativement courtes (ce qui est peu plausible et en désaccord avec le résultat portant sur les masses moléculaires du polystyrène non greffé, voir III.6.3.) ou bien qu'une proportion importante du polyacrylonitrile formé au début de la réaction est de l'homopolymère.

V. 1.3.2. Précipitation fractionnée diméthylsulfoxyde-méthanol

L'extrait de l'extraction précédente est redissous dans le diméthylsulfoxyde (solution à 0,25 %), puis soumis à une précipitation fractionnée par le méthanol à température ambiante. Les figures 38 et 38 bis se rapportent aux précipitations fractionnées d'un extrait et d'un mélange du même extrait et de polyacrylonitrile, respectivement. Les courbes 1 et 1 bis (Fig. 38 et 38 bis) de variation du poids cumulé en fonction du γ de précipitation présentent plusieurs cassures nettes, ce qui permet de définir plusieurs domaines distincts :

$\gamma < 0,25$ = précipitation massive des fractions les moins riches en polyacrylonitrile ;

$0,25 < \gamma < 0,31$ = précipitation progressive des fractions les plus importantes, riches en polyacrylonitrile ;

$\gamma > 0,31$ = précipitation du polyacrylonitrile pratiquement pur.

Précisons que le γ de début de précipitation du polyacrylonitrile utilisé pour nos essais, déterminé dans les mêmes conditions de température et de concentration, est égal à 0,31. Le dernier domaine ($\gamma > 0,31$), même lorsque la cassure n'est pas visible (courbe 1, Fig. 38), est matérialisé par la

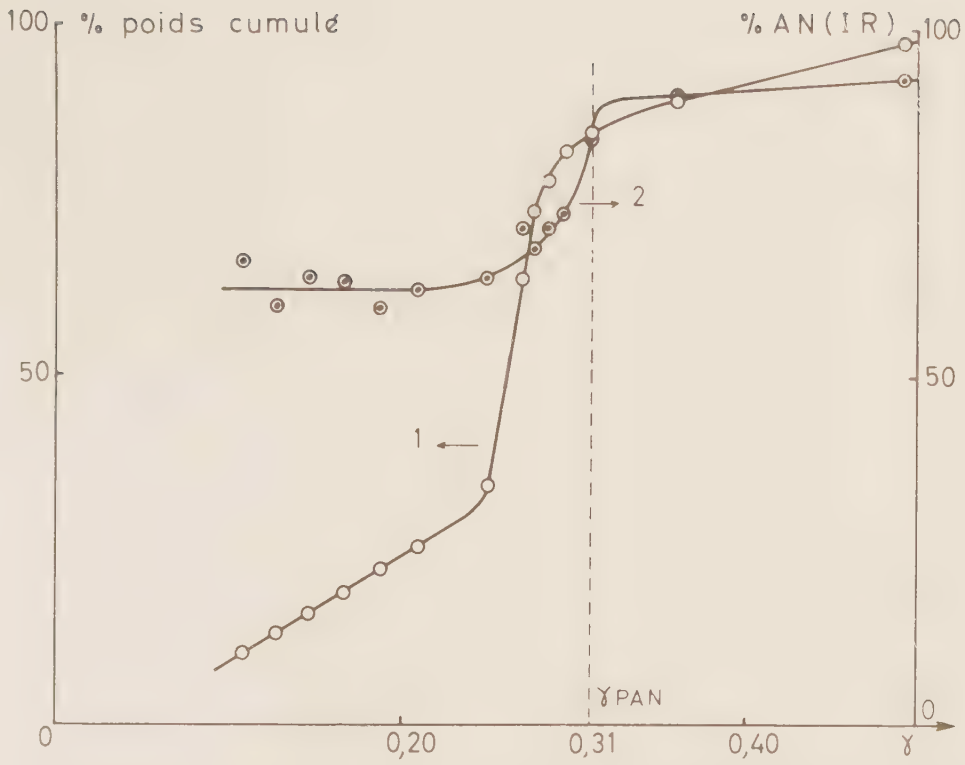


Figure 38 :

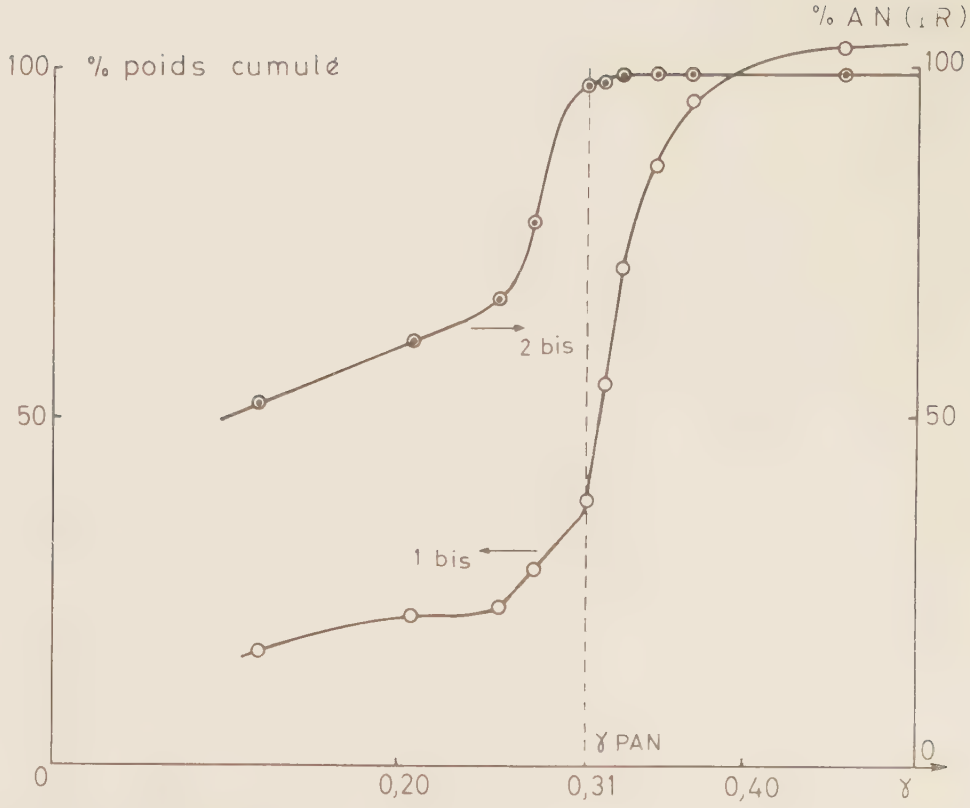


Figure 38 bis :

Précipitations fractionnées diméthylsulfoxyde-méthanol d'un polymère et d'un mélange 55 - 45 en poids du même polymère et de polyacrylonitrile.

forme des courbes 2 et 2 bis (Fig. 38 et 38 bis) de variation de la teneur en acrylonitrile des fractions en fonction de γ.

Dans ces conditions on peut penser que pour $\gamma > 0,31$, la courbe 1 bis devient la somme des contributions de la courbe de précipitation de l'extrait seul (courbe 1) et de celle du polyacrylonitrile ajouté. Pour tenter de vérifier cette hypothèse, les courbes 1 bis (mélange extrait x % - polyacrylonitrile y %) et 1 (en réduisant sur cette dernière courbe l'échelle des poids cumulés de 100 à x) sont portées sur le même diagramme (Fig. 39). Ces deux courbes présentent un point d'intersection pour $\gamma = 0,317$. Nous pouvions penser, à priori qu'elles seraient confondues pour $\gamma < 0,31$, puis distinctes pour $\gamma \geqslant 0,31$. Néanmoins, si pour $\gamma \geqslant 0,317$, l'on déduit de la courbe 1 bis se rapportant au mélange la contribution de la courbe 1 réduite se rapportant au seul extrait, l'on doit obtenir la contribution du polyacrylonitrile ajouté. Nous voyons par conséquent que pour définir le γ de début de précipitation du polyacrylonitrile homopolymère sur la courbe de fractionnement d'un extrait (courbe 1, Fig. 38), il est nécessaire d'effectuer la double expérience précédente et de déterminer le γ correspondant au point d'intersection des courbes 1 bis et 1 réduite (Fig. 39).

Une série d'extraits analogues (V.1.3.1.) est fractionnée dans les mêmes conditions ; les résultats montrent que le γ du point d'intersection mentionné plus haut est en général légèrement supérieur à $\gamma_{PAN} = 0,31$: $0,315 < \gamma < 0,318$.

Ce décalage provient vraisemblablement de la rétention de faibles quantités de DMF par les fractions successives précipitées, isolées de la solution par centrifugation.

Il est possible, par cette méthode de fractionnement de séparer quantitativement le polyacrylonitrile homopolymère formé du copolymère polystyrène-polyacrylonitrile et par conséquent d'apprécier l'importance relative de l'homopolymérisation de l'acrylonitrile (Fig. 40).

La formation d'homopolymère semble très limitée, excepté peut-être dans les tous premiers moments de la réaction comme nous l'avons supposé plus haut. Elle est par ailleurs d'autant plus limitée que le débit de

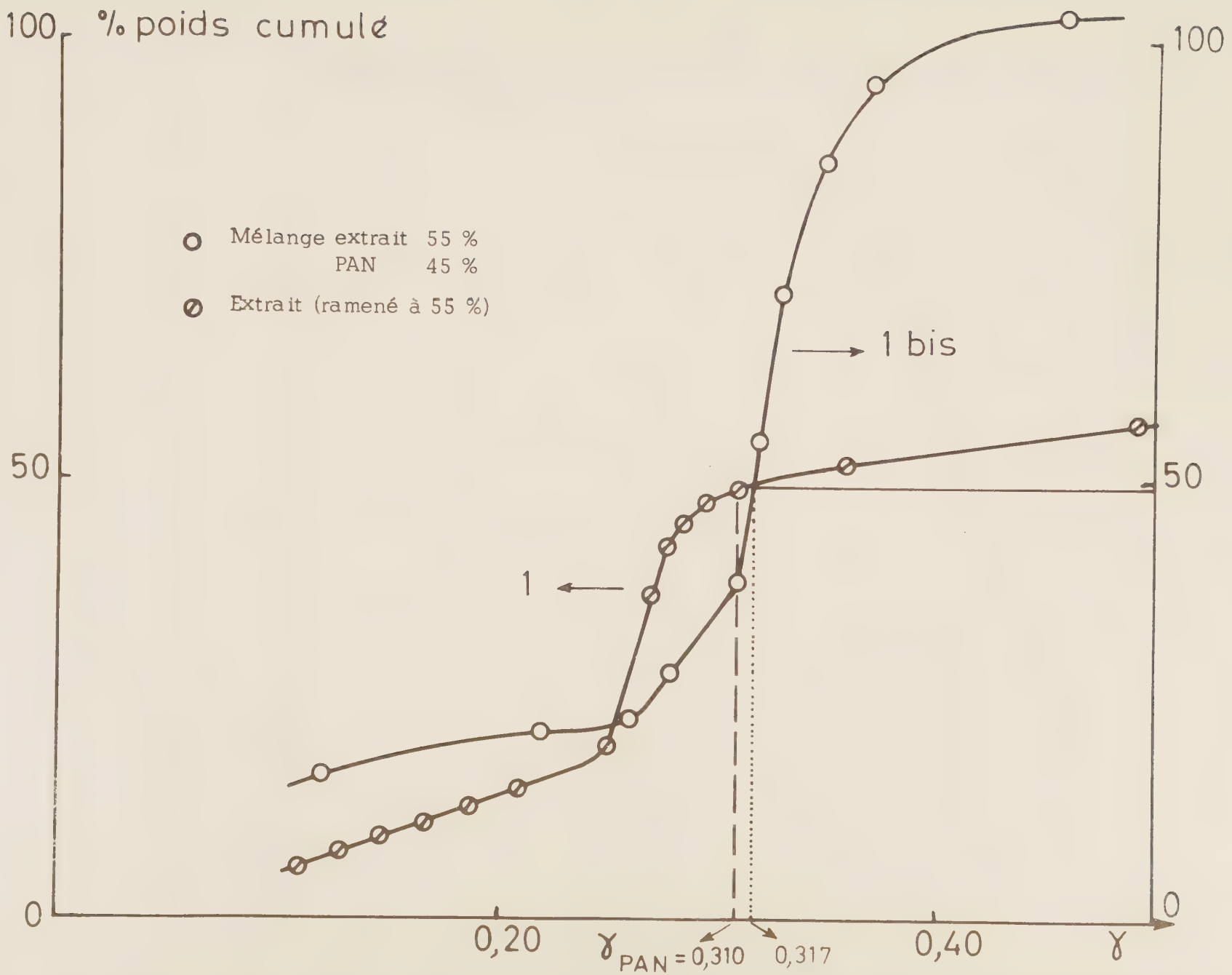


Figure 39 : γ de début de précipitation du polyacrylonitrile au cours des précipitations fractionnées diméthylsulfoxyde-méthanol.

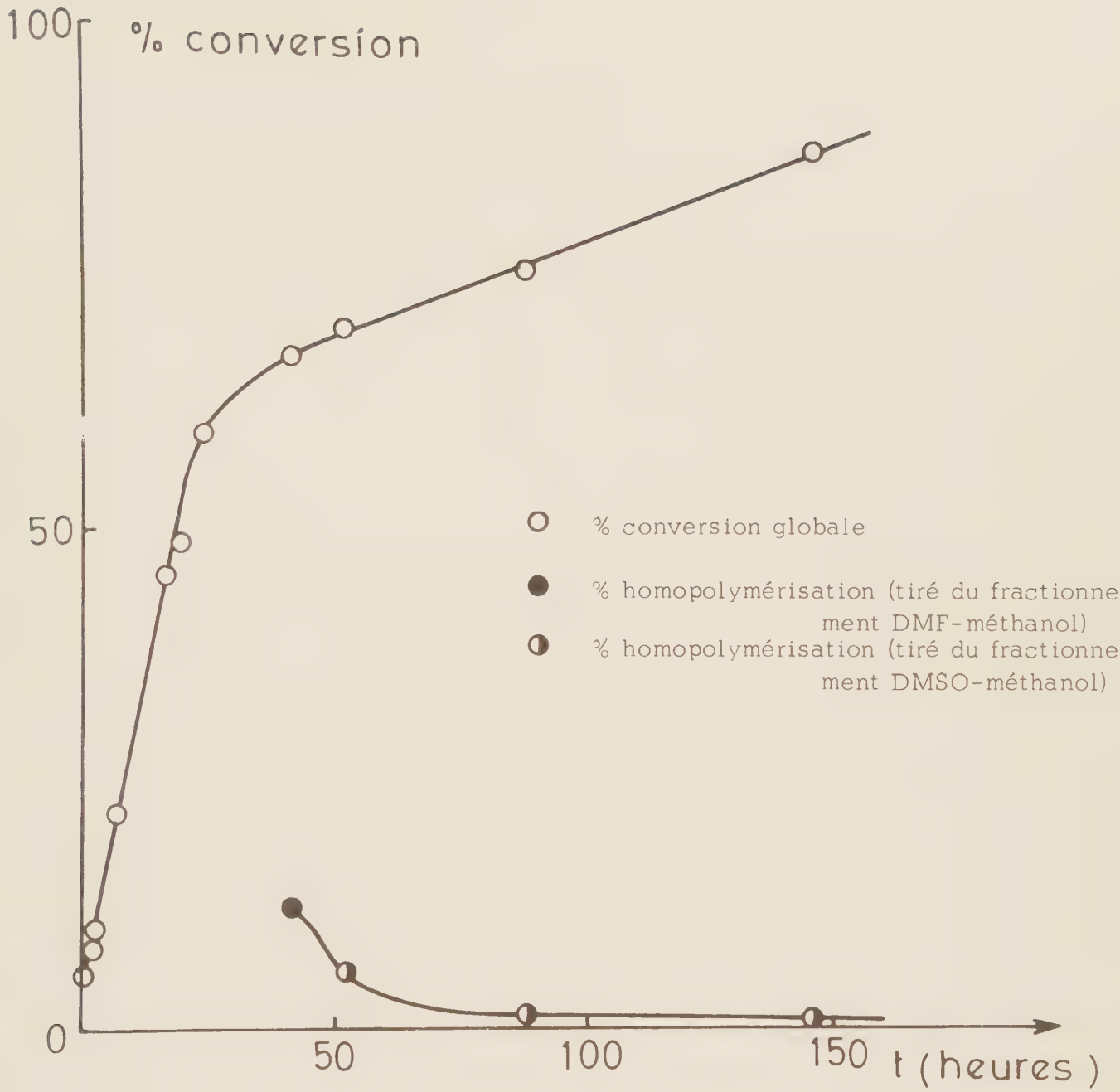


Figure 40 : Importances comparées du greffage et de l'homopolymérisation de l'acrylonitrile.

$I = 32$ rad.mn^{-1} ; $T = 20°C$

dose est élevé, comme l'indique le Tableau II.

Tableau II

Importance comparée de l'homopolymérisation de l'acrylonitrile sous différents débits de dose

I (rad. mn^{-1})	% conversion globale	$\frac{\text{AN homopolymérisé}}{\text{AN initial}}$ (en %)
32	67,2	12
32	70,1	5,6
4 380	68,4	0,7

V. 2. TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE DES COPOLYMERES GREFFES POLYSTYRENE-POLYACRYLONITRILE

Les températures de transition vitreuse T_v des copolymères greffés de composition variable ont été déterminées sur des échantillons en poudre, suivant la technique décrite en II.7.2. Les résultats sont présentés sur la figure 41. La température de transition vitreuse du polystyrène (101°C) est du même ordre que celle généralement donnée dans la littérature (96). La température de transition vitreuse du polyacrylonitrile n'a pu être déterminée par cette méthode. Nous avons retenu la valeur la plus probable donnée dans la littérature (96) : 105°C.

Les courbes 1 et 2 se rapportent à la variation de T_v en fonction de la composition pondérale en acrylonitrile des copolymères greffés préparés dans le présent travail et de copolymères statistiques préparés par copolymérisation radiochimique en solution dans le diméthylformamide (*), respectivement. Elles présentent toutes deux un maximum. La position de ce maximum est variable suivant la nature des copolymères :

(*) Je remercie ici, F. JABERG, d'avoir bien voulu me fournir ces échantillons préparés au cours de sa thèse.

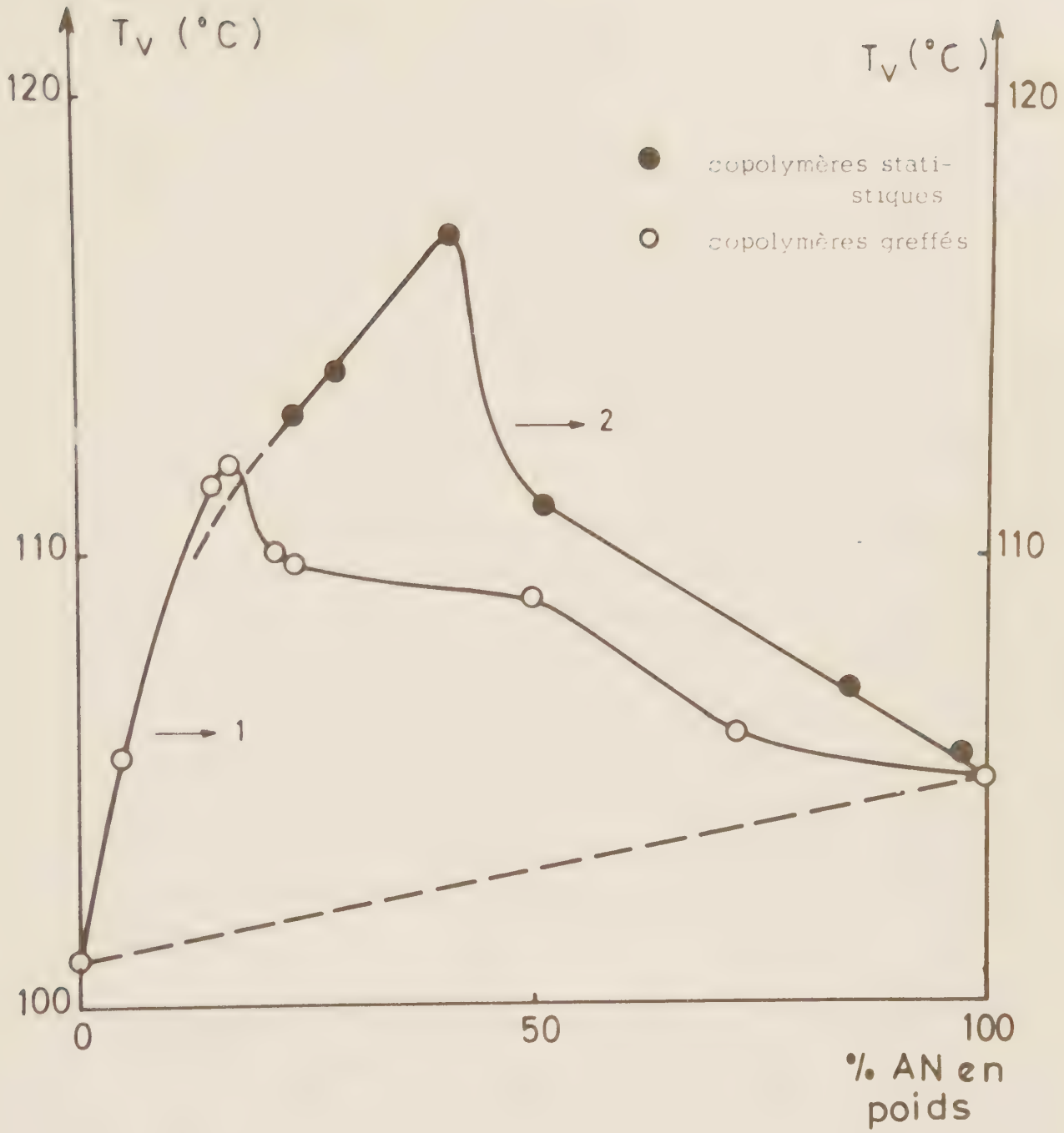


Figure 41 : Température de transition vitreuse des copolymères polystyrène-polyacrylonitrile.

15 - 20 % d'acrylonitrile : copolymères greffés (courbe 1)

40 - 50 % d'acrylonitrile : copolymères statistiques (courbe 2).

Il convient de comparer nos résultats se rapportant aux copolymères statistiques à ceux obtenus par BEEVERS et WHITE (97) pour le même système (copolymères statistiques préparés en masse ou par copolymérisation en solution dans le benzène). La position du maximum de T_v est analogue (pour une fraction molaire proche de 60 % d'acrylonitrile), mais les valeurs de T_v sont notablement moins élevées. Si nous nous référons uniquement à ces derniers résultats, les températures de transition vitreuse des copolymères greffés sont supérieures à celles des copolymères statistiques, pour une même composition.

Il convient de noter également que les copolymères greffés et statistiques ont un comportement analogue (présence d'un maximum). Différents auteurs ont démontré la possibilité d'existence d'un extremum dans la variation de T_v en fonction de la composition d'un copolymère statistique à condition que les températures de transition vitreuse des deux homopolymères soient suffisamment proches (98). Un maximum est observé lorsque le volume libre du copolymère est inférieur à la somme des volumes de ses constituants (98, 99, 100). Un tel phénomène pourrait également permettre d'expliquer les résultats obtenus pour les copolymères greffés polystyrène-polyacrylonitrile.

V. 3. LIMITES DE SOLUBILITE DES COPOLYMERES GREFFES POLYSTYRENE-POLYACRYLONITRILE

Cette étude a porté sur des copolymères greffés de compositions différentes, obtenus par fractionnement (V.1.) des produits d'irradiation comme la précédente (V.2.) (méthode directe). Il convient de rappeler que CHAPIRO et JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR (22) ont précédemment étudié les limites de solubilité de copolymères polystyrène-polyacrylonitrile obtenus dans les conditions suivantes : des films de polystyrène étaient irradiés au sein de solutions d'acrylonitrile dans l'eau ou le méthanol. Le polymère résultant était isolé. Celui-ci était par la suite extrait par le benzène (séparation du polystyrène non greffé). La

composition moyenne des résidus de l'extraction était déterminée et l'étude de solubilité menée sur ces derniers produits. Il est clair que ceux-ci et nos produits diffèrent tres sensiblement. Il est néanmoins intéressant de rapprocher nos résultats de ceux obtenus par ces auteurs et de tenter d'établir avec eux d'éventuelles corrélations.

Nous avons limité l'étude à la précipitation des copolymères en solution dans le diméthylformamide et, pour certaines compositions, en solution dans le diméthylsulfoxyde. Le précipitant était progressivement ajouté aux solutions à l'aide d'une microburette. Ces solutions placées dans des tubes à essai étaient maintenues à 25°C dans un thermostat. Les valeurs des concentrations limites γ correspondant à l'apparition du louche étaient déterminées pour plusieurs concentrations initiales du polymère.

V. 3. 1. Solutions dans le diméthylformamide

Nous avons utilisé différents précipitants que l'on peut classer, à priori, en plusieurs groupes :

a - précipitants des deux homopolymères : eau, méthanol ;

b - précipitants du polyacrylonitrile et des copolymères greffés riches en polyacrylonitrile : chloroforme, tetrachlorure de carbone, benzène, toluène ;

c - précipitant du polystyrène et des copolymères greffés riches en polystyrène : diméthylsulfoxyde.

Nous avons également utilisé deux précipitants (acétone, dioxanne) dont le comportement est intermédiaire entre ceux des premier et second groupes. Par ailleurs des hydrocarbures saturés tels que l'hexane, le cyclohexane ne sont pas miscibles aux solutions dans le diméthylformamide (démixtion), par conséquent ne peuvent entrer dans cette étude.

Les valeurs de γ pour trois concentrations initiales étudiées (0,5 - 0,1 et 0,02 % en poids de polymère dans le diméthylformamide) sont données dans le Tableau III. Il convient d'observer que le dioxanne n'est pas solvant du polyacrylonitrile, bien que nous n'ayons pas constaté de précipitation par addition de grands excès de ce composé à la solution à 0,5 % de

polyacrylonitrile dans le diméthylformamide (et à fortiori pour les solutions à 0,1 et 0,02 %). La précipitation par les composés du groupe b n'est possible qu'à une concentration initiale suffisamment élevée du polymère dans le diméthylformamide.

Tableau III

Il apparaît qu'en général le polystyrène est plus soluble que polyacrylonitrile (excepté dans le cas du diméthylsulfoxyde et éventuellement du dioxanne et de l'acétone). Les résultats sont illustrés plus clairement sur la figure 42 où sont représentées les variations de γ de précipitation des copolymères en fonction de leur composition (concentration initiale dans le diméthylformamide : 0,5 %). Deux types de comportement des copolymères peuvent être distingués et correspondent à deux groupes de précipitants :

- dans les cas de l'eau, du diméthylsulfoxyde, du dioxanne et de l'acétone, les copolymères sont moins solubles que les homopolymères constitutifs. Ceci est parfaitement vérifié pour le dioxanne et l'acétone et n'est qu'une tendance (Fig. 43) pour les autres composés. Cette tendance est très prononcée pour les copolymères riches en polyacrylonitrile (excepté dans le cas du diméthylsulfoxyde où elle est très prononcée pour les copolymères riches en polystyrène). Elle s'accentue, lorsque la concentration initiale dans le diméthylformamide diminue. Précisons que, dans ces conditions, la solubilité du polyacrylonitrile augmente plus rapidement que celle du polystyrène.

- dans les cas du chloroforme, du benzène, du toluène, du tetrachlorure de carbone, (Fig. 43 bis), les copolymères greffés ont une solubilité pratiquement identique quelle que soit leur composition. Cette solubilité est en général du même ordre que celle du polyacrylonitrile.

- dans le cas du méthanol, les copolymères présentent un comportement intermédiaire entre les deux cas limites observés (Fig. 43 et 43 bis).

Tableau II

Valeurs de γ de l'apparition d'un louche pour des copolymères greffés polystyrène-polyacrylonitrile (fractions) en solution dans le diméthylformamide à 25°C.

Polymère \ Précipitant	Eau	Méthanol	Dioxanne	Acétone	$CHCl_3$	Benzène	Toluène	CCl_4	DMSO
Concentration 0,5 %									
PAN	0,038	0,167	-	0,513	fl	0,323	0,363	0,274	-
CP1 88,5 % PAN	0,020	0,168	0,485	0,363	0,010	0,381	0,379	0,289	-
CP2 72,5 % PAN	fl	0,191	0,507	0,368	0,013	0,406	0,389	0,289	-
CP3 50 % PAN	0,016	0,194	0,554	0,368	0,013	0,417	0,389	0,289	0,462
CP4 17 % PAN	0,023	0,213	0,606	0,413	0,029	0,9	0,9	0,324	0,429
PSt	0,026	0,231	-	0,458	-	-	-	-	0,444
Concentration 0,1 %									
PAN	0,083	0,250	-	-	0,9	0,9	0,9	0,9	-
38,5 % PAN	0,042	0,246	-	-	-	-	-	-	-
72,5 % PAN	0,032	0,242	-	-	-	-	-	-	-
50 % PAN	0,026	0,227	-	-	-	-	-	-	0,514
17 % PAN	0,023	0,246	-	-	-	-	-	-	0,491
PSt	0,023	0,250	-	-	-	-	-	-	0,488
Concentration 0,02 %									
PAN	-	-	-	-	-	-	-	-	-
38,5 % PAN	0,9	0,289	-	-	-	-	-	-	-
72,5 % PAN	0,178	0,276	-	-	-	-	-	-	-
50 % PAN	0,048	0,267	-	-	-	-	-	-	0,9
17 % PAN	0,035	0,260	-	-	-	-	-	-	0,9
PSt	0,026	0,255	-	-	-	-	-	-	0,518

Légende : fl = floculat

\- = mesure de γ impossible ($\gamma \simeq 1$)

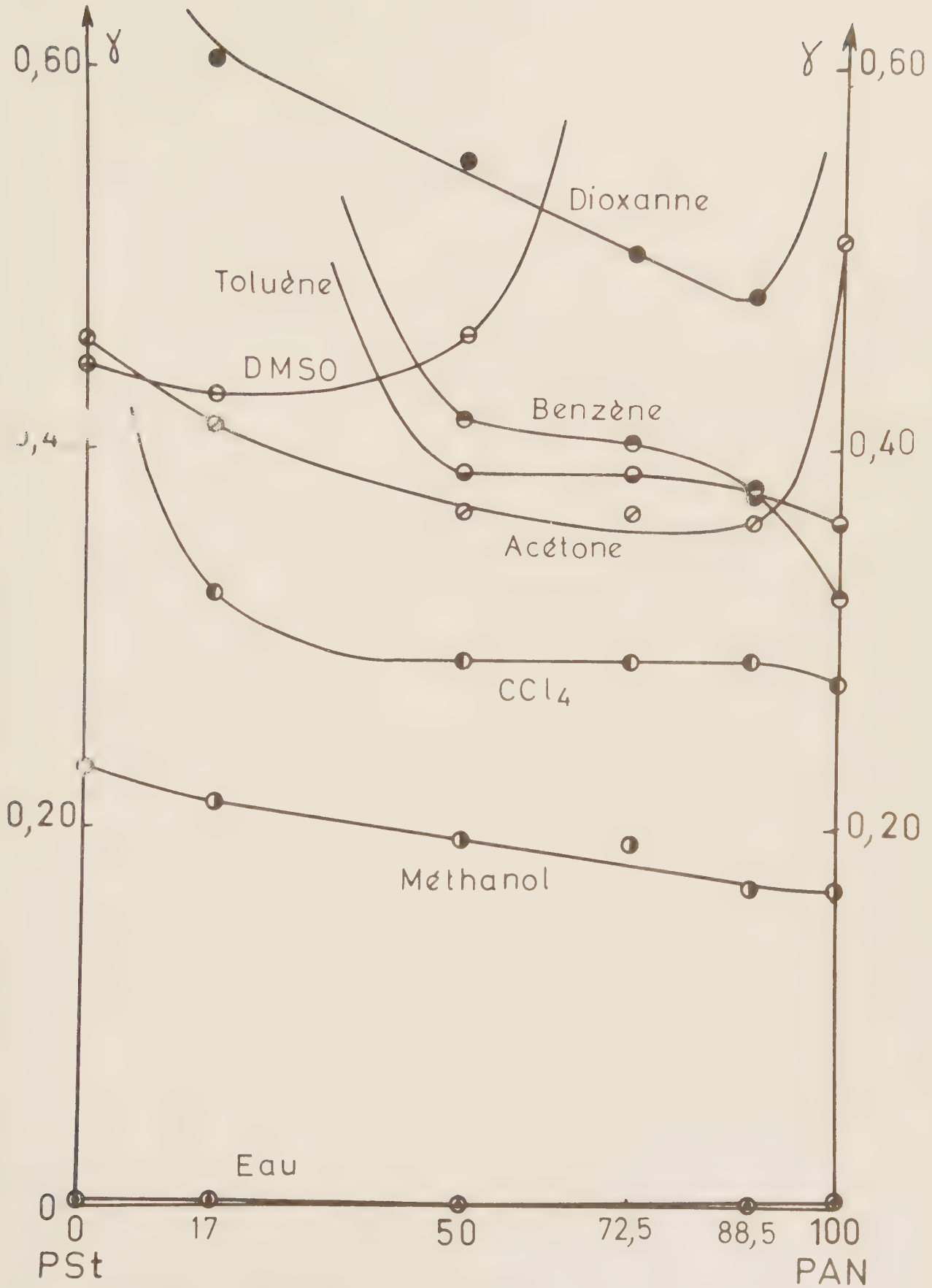


Figure 42 : Valeurs de γ l'apparition d'un louche pour des copolymères greffés en solution dans le diméthylformamide à 25°C. (concentration initiale dans le DMF : 0,5 %)

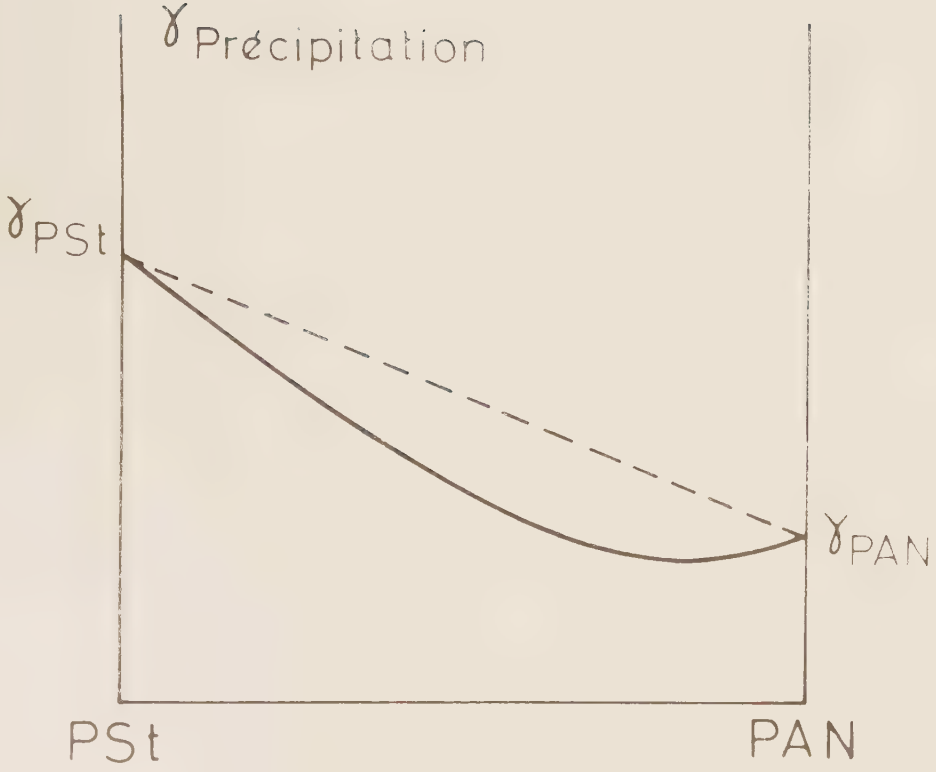


Figure 43 :

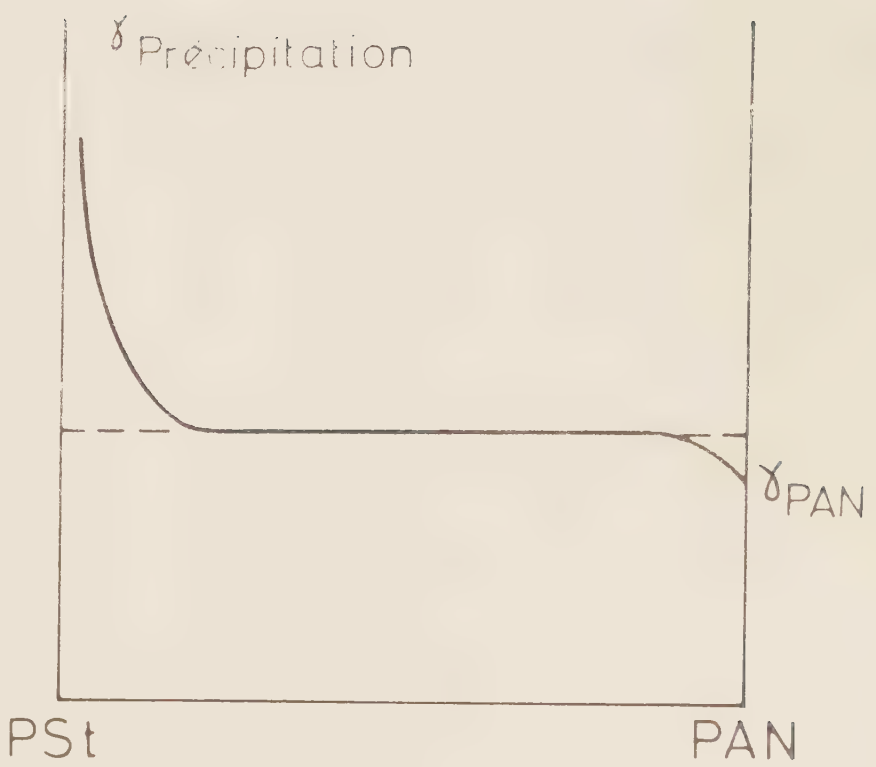


Figure 43 bis :

Allures des courbes de variation de γ (apparition d'un louche) des copolymères greffés en fonction de leur composition.

L'ensemble de ces résultats est à rapprocher de ceux de CHAPIRO et JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR (22) et peut être illustré à l'aide des paramètres de solubilité δ_p (coefficients de densité d'énergie cohésive) des précipitants (Tableau IV).

Tableau IV

Un examen plus attentif des courbes de variation de γ en fonction de la composition des copolymères (Fig. 42) montre que, lorsque le paramètre de solubilité δ_p du précipitant diminue, la forme de ces courbes évolue régulièrement de l'un à l'autre type (Fig. 43 et 43 bis). De même, le γ moyen de précipitation des copolymères greffés varie régulièrement en fonction de δ_p (Fig. 44).

V. 3.2. Solutions dans le diméthylsulfoxyde

La même étude que précédemment a été effectuée en déterminant les γ de précipitation par différents composés (Tableau V) du polyacrylonitrile et des deux fractions de copolymères les plus riches en polyacrylonitrile, en solution dans le diméthylsulfoxyde.

Les concentrations initiales de polymère dans le diméthylsulfoxyde étaient également : 0,5 - 0,1 et 0,02 %. Précisons que seule une solution à 0,5 % du copolymère CP1 (88,5 % PAN) dans le diméthylsulfoxyde a pu être réalisée. De même, aux concentrations moins élevées, seules des solutions des copolymères CP1 et CP2 (72,5 % PAN) ont pu être réalisées.

L'ensemble des résultats est donné dans le Tableau V.

Tableau V

Il convient d'observer que, dans tous les cas, la solubilité des copolymères est inférieure à celle du polyacrylonitrile et que celle-ci diminue progressivement lorsque l'on enrichit le copolymère en polystyrène.

Tableau IV

Valeurs des coefficients δ_P de densité d'énergie cohésive de l'ensemble des solvants utilisés

δ_P	Précipitant	Polymère
23,4	Eau	
14,5	Méthanol	
12,5 — 15,4		Polyacrylonitrile
12,0	Diméthylsulfoxyde	
10,0	Dioxanne	
9,9	Acétone	
9,3	$CH\,Cl_3$	
9,2	Benzène	
8,9	Toluène	
8,6	$C\,Cl_4$	
8,5 — 10,3		Polystyrène
8,2	Cyclohexane	
7,3	Hexane	

δ_S	Solvant
12,1	Diméthylformamide

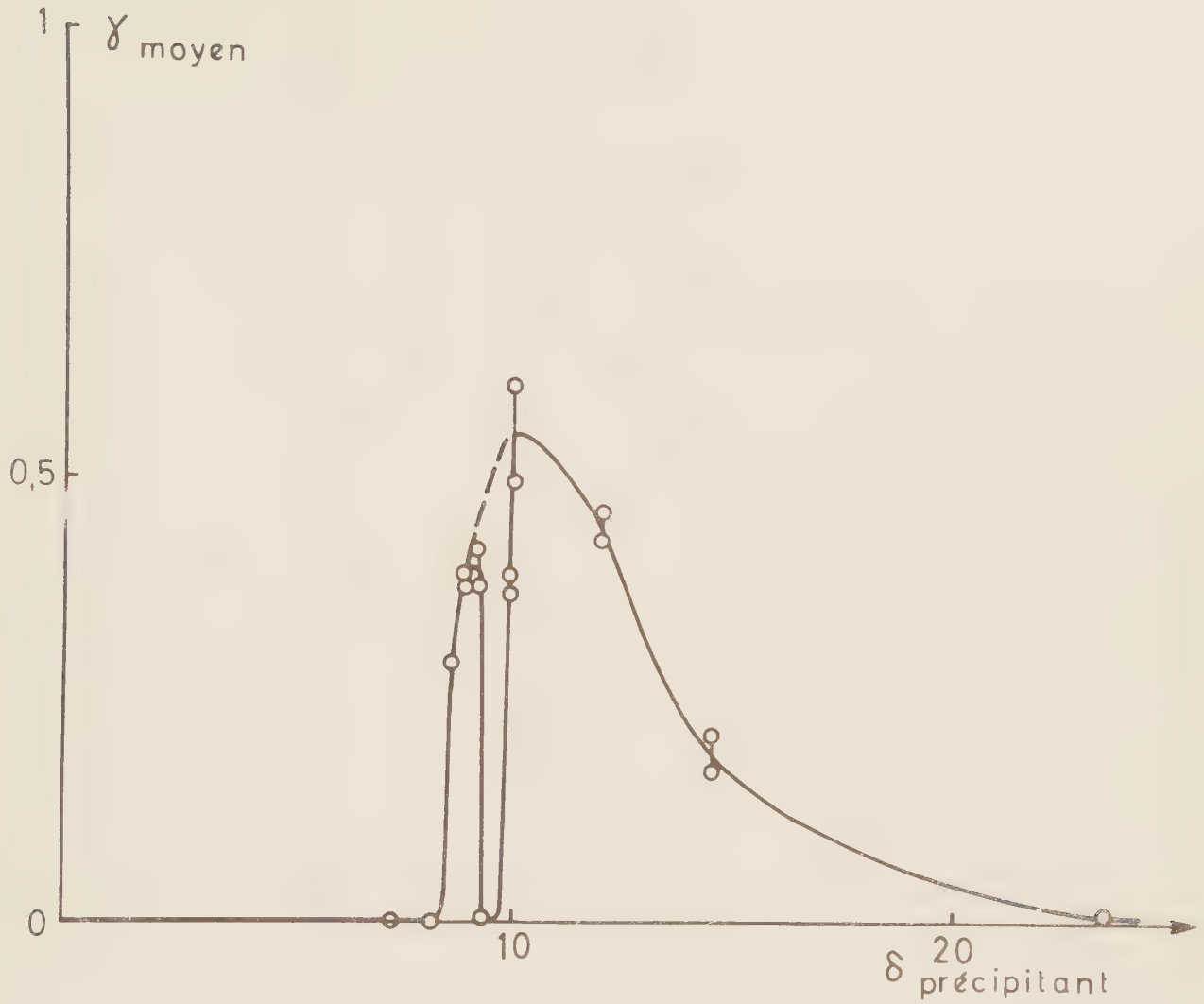


Figure 44 : γ_{moyen} (apparition d'un louche) des copolymères greffés en en fonction du paramètre de solubilité (δ_p) du précipitant.

Tableau V

Valeurs de γ de l'apparition d'un louche pour les copolymères greffés polystyrène-polyacrylonitrile (fractions) en solution dans le diméthylsulfoxyde à 25°C

Concentration de la solution dans le DMSO	Polymère	Précipitants							
		Eau	Métanol	Dioxanne	Acétone	$CHCl_3$	Benzène	Toluène	CCl_4
0,5	PAN	0,119	0,286	0,737	0,768	0,248	0,329	0,359	0,324
	88,5 % PAN	0,029	0,095	0,265	0,219	0,061	0,038	0,034	0,083
0,1	PAN	0,119	0,329	-	0,9	0,278	-	-	0,403
	88,5 % PAN	0,103	0,160	0,9	0,811	0,254	-	-	0,403
	72,5 % PAN	0,029	0,024	0,174	0,115	0,034	-	-	0,052
0,02	PAN	0,156	0,344	-	-	0,9	-	-	0,9
	88,5 % PAN	0,123	0,327	-	-	0,573	-	-	0,604
	72,5 % PAN	0,087	0,111	-	-	0,331	-	-	0,573

Légende : - = mesure de γ impossible ($\gamma \simeq 1$).

CHAPITRE VI - DISCUSSION

VI. 1. Première partie : GREFFAGE PAR LA METHODE DIRECTE

VI. 1.1. Forme des courbes de greffage

Le phénomène d'occlusion des extrémités actives intervenant au cours de la polymérisation en masse de l'acrylonitrile a été largement étudié (11 - 14, 101). BAMFORD et JENKINS (102) pensent qu'en milieu précipitant un macroradical prend la forme d'une pelote serrée, piégée dans le polymère. Ce phénomène diminuerait les constantes de vitesse de propagation k_p et de terminaison k_t. Le stade de terminaison est évidemment le plus affecté, en l'absence de réaction de transfert. Cette réaction de transfert (au monomère) esteffectivement négligeable (14) dans la polymérisation de l'acrylonitrile pur. BAMFORD et JENKINS imputent l'accélération observée au cours de la période d'induction à la diminution de k_t. Au-dessus d'un certain taux de conversion, l'accélération due à l'occlusion serait compensée par le ralentissement dû au fait que le monomère doit diffuser à travers la pelote vers les radicaux croissants occlus. Cette hypothèse, est en accord avec l'expérience (vitesse stationnaire).

Une telle hypothèse permet de rendre compte de la forme des courbes de greffage de l'acrylonitrile sur le premier lot de polystyrène. Par contre les courbes de greffage de l'acrylonitrile sur le second lot de polystyrène présentent, comme nous l'avons vu, une accélération continue, tout au moins pour des débits de dose relativement faibles. La figure 11 montre par ailleurs que les vitesses instantanées de greffage sur le second lot de polystyrène sont inférieures à celles observées avec le premier lot. Les résultats se rapportant à la peroxydation du polystyrène non plastifié (IV.1.) ont montré que le second lot contenait vraisemblablement un anti-oxydant résiduel. L'accélération des courbes de conversion obtenues avec le second lot correspond à la fixation de cet anti-oxydant par les radicaux créés et doit plutot être considérée comme une période d'induction. Pour des temps d'irradiation plus élevés, on observerait probablement une vitesse stationnaire. Cette hypothèse rend compte également des vitesses de conversion plus faibles obtenues avec le second lot de polystyrène. Cette période d'induction n'est plus visi-

ble quand l'amorçage est rapide : nous avons trouvé que pour le plus fort débit de dose utilisé (I = 132 rad. mn^{-1}), la vitesse est pratiquement stationnaire.

Nous n'avons pas d'informations sur la nature de l'anti-oxydant. Il peut s'agir de l'anti-oxydant du styrène monomère, c'est-à-dire vraisemblablement d'un catéchol.

V. 1.2. Paramètres influant sur la cinétique de greffage

Les valeurs distinctes obtenus pour α , ordre de la réaction par rapport au débit de dose (exposant de l'intensité dans la relation $V_g = K I^{\alpha}$) proviennent vraisemblablement de la présence dans le second lot de polystyrène d'un inhibiteur (anti-oxydant). Néanmoins ces valeurs sont légèrement supérieures à celles mentionnées dans la littérature se rapportant à la polymérisation de l'acrylonitrile pur (Tableau VI).

Tableau VI

Pour une polymérisation radicalaire homogène, l'énergie d'activation globale E_g peut être décomposée en énergie d'activation d'amorçage E_a, de propagation E_p et de terminaison E_t. Effectivement, si l'on remplace dans l'équation générale de la vitesse de réaction :

$$(1) \qquad V_g = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \; V_a^{1/2} \; (M)$$

les constantes élémentaires par l'expression classique d'Arrhénius $k = A\, e^{\frac{-E}{RT}}$ on obtient :

$$(2) \qquad E_g = E_p + 1/2\, E_a - 1/2\, E_t$$

Pour une polymérisation en phase hétérogène pour laquelle on

Tableau VI

Valeurs du coefficient α (ordre de la vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile par rapport au débit de dose) pour différents types d'amorçages

α	Références	Mode d'amorçage	Température
0,87	Présent travail - 1er lot -	Radiochimique	20°C
0,79	" " - 2e lot -	"	20°C
0,8	AN pur (13)	Radiochimique	20°C
0,78	" " (14)	"	50°C
0,7	" " (12)	"	20°C
0,82	" " (11)	Azobisisobutyronitrile	40 et 50°C
0,75	" " (11)	Peroxyde de benzoyle	30 à 60°C

ignore comment la vitesse globale V_g dépend des constantes k_p et k_t, LAIRD, MORELL et SEED (103), en admettant un état stationnaire, écrivent :

(3) $$E_g = E_p + \alpha E_a - \alpha E_t$$

$0,5 < \alpha < 1$ est l'exposant de l'intensité dans la relation $V_g = K I^{\alpha}$.
En procédant de la même manière, nous pouvons écrire, pour la polymérisation de l'acrylonitrile pur :

(4) $E_g = E_p + 0,8 E_a - 0,8 E_t$ ($E_a = 0$ pour un amorçage radiochimique). BENSASSON (101) a testé la validité de cette dernière expression en comparant la valeur obtenue pour un amorçage radiochimique entre 20 et 60°C ($E_g \simeq 15$ kcal · mole^{-1}) à celles obtenues par THOMAS et PELLON (11) pour des amorçages catalytiques ($E_g - 0,8 E_a \simeq 13$ kcal · mole^{-1}).

La valeur obtenue dans le présent travail se rapportant au greffage : E_g radiochimique = 2 kcal · mole^{-1} est très différente de celle obtenue par BENSASSON relative à l'homopolymérisation : E_g radiochimique $\simeq$ 15 kcal · mole^{-1}. L'écart entre ces deux résultats suggère que la diffusion au sein du polystyrène des chaînes en cours de croissance (affectant la terminaison bimoléculaire) est le processus limitant.

Nos résultats montrent que la concentration initiale du monomère n'a pas d'influence sur la cinétique du greffage. Ceci peut indiquer que les constantes k_p et k_t, de même que l'exposant α de la vitesse d'amorçage intervenant dans l'expression de la vitesse de polymérisation demeurent inchangés quand la concentration initiale en monomère varie. Cette variation n'est probablement pas suffisante pour modifier, au cours du greffage, la mobilité des macroradicaux présents dans le milieu.

Les valeurs très élevées que nous obtenons pour le rendement en radicaux libres G_P. du polystyrène nous ont suggéré l'existence de processus de transfert d'énergie des niveaux excités de l'acrylonitrile au polystyrène. Ce processus expliquerait l'absence d'homopolymérisation ou tout au moins le fait que celle-ci est très limitée.

La variation de G_P. avec le débit de dose indique que ce transfert d'énergie est d'autant plus imortant que l'amorçage est lent. Par ailleurs, l'homopolymérisation devrait être d'autant plus réduite que le débit de dose est faible. Aux erreurs d'expériences près, il semble que nous observions le contraire (Tableau II). Ceci peut provenir de la présence dans le polystyrène initial de peroxydes libres dont la décomposition, à faible débit de dose, amorcerait la réaction d'homopolymérisation. Lorsque le débit de dose est élevé, les radicaux issus de ces peroxydes réagiraient préférentiellement avec les macroradicaux $P^{\cdot}$, très nombreux, produits par la radiolyse du polystyrène.

Bien que l'on ignore la cinétique exacte, nous pouvons déduire des résultats expérimentaux sur la radiopolymérisation de l'acrylonitrile une valeur approchée des rendements radicalaires $G_R(M)$ du monomère et $G_R(D)$ d'un diluant si l'on irradie un mélange. Deux méthodes (2, 104) permettent d'estimer $G_R(M)$: la première nécessite la connaissance de la vitesse de polymérisation pour le monomère pur et en présence d'un diluant de G_R connu ; pour la deuxième, il faut mesurer la vitesse de polymérisation et les masses moléculaires du polymère formé par irradiation du monomère pur. Examinons la première méthode. Nous avons vu que pour les polymérisations radicalaires homogènes, dans le cas où l'état quasi-stationnaire est atteint :

$$(6) \qquad V_g = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (V_a)^{1/2} (M)$$

Dans l'irradiation du monomère à l'état pur, la vitesse d'amorçage est donnée par $V_a = \phi_{(M)} I(M)$ [$\phi_{(M)}(M)$ est la vitesse de formation de radicaux libres dans le monomère, exprimée en moles par litre et par unité de dose] . Lors de l'irradiation d'un mélange, des radicaux sont formés simultanément à partir du monomère et du diluant et la vitesse d'amorçage est donnée par :

$V_a = I F\left[\phi_{(M)}(M), \phi_{(D)}(D) \right]$ où la fonction F est, dans le cas général, une fonction complexe des rendements en radicaux libres du monomère et du diluant. En l'absence de processus de transfert d'énergie, une relation linéaire s'applique :

$$(7) \qquad V_a = I\left[\phi_{(M)}(M) + \phi_{(D)}(D)\right]$$

La vitesse globale devient :

$$(8) \qquad V_g = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} I^{1/2}\left[\phi_{(M)}(M) + \phi_{(D)}(D)\right]^{1/2}(M)$$

ou

$$(9) \qquad V_g = \frac{k_p}{k_t^{1/2}}\left[\phi_{(M)} I\right]^{1/2}(M)^{3/2}\left[1 + \frac{\phi_{(D)}(D)}{\phi_{(M)}(M)}\right]^{1/2}$$

Le rapport $\frac{\phi_{(D)}}{\phi_{(M)}}$ exprime la vitesse relative de formation de radicaux libres dans le diluant quand monomère et diluant sont irradiés ensemble. La vitesse de polymérisation du monomère pur s'écrit :

$$(10) \qquad V_{g(M)} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}}\left(\phi_{(M)} I\right)^{1/2}(M)^{3/2}$$

Le rapport des expressions (9) et (10) donne

$$(11) \qquad \frac{V_{g(M+D)}}{V_{g(M)}} = \left[\frac{\left(M_{(M+D)}\right)}{\left(M_{(M)}\right)}\right]^{3/2}\left[1 + \frac{\phi_{(D)}(D)}{\phi_{(M)}(M)_{(M+D)}}\right]^{1/2}$$

où l'indice M + D indique que l'on se trouve en présence d'un mélange monomère + diluant.

La relation ci-dessus n'est valable que pour les polymérisations homogènes. Dans le cas des polymérisations hétérogènes où l'état quasi-stationnaire n'est en général pas atteint, il faut remplacer l'équation (6) par l'équation plus générale ;

$$(12) \qquad V_g = \varphi(k_p, k_t)(M)^x\left[\phi_{(M)} I(M)\right]^\alpha$$

où $\varphi(k_p, k_t)$ est une fonction quelconque des constantes de vitesses. En présence d'un diluant l'équation (9) devient :

$$(13) \qquad V_g = \varphi(k_p, k_t)\left[\phi_{(M)} I\right]^\alpha (M)^{\alpha+x}\left[1 + \frac{\phi_{(D)}(D)}{\phi_{(M)}(M)}\right]^\alpha$$

Le rapport de (13) et de (12) donne :

$$(14)\qquad \frac{V_{g\,(M+D)}}{V_{g\,(M)}} = \left[\frac{(M)_{(M+D)}}{(M)_{(M)}}\right]^{\chi+\alpha}\left[1 + \frac{\phi_{(D)}}{\phi_{(M)}} \times \frac{(D)}{(M)_{(M+D)}}\right]^{\alpha}$$

en supposant que soient identiques, en présence et en absence de diluant :

- la fonction $\varphi\,(k_p, k_t)$, ce qui suppose en particulier que k_p et k_t soient inchangés.
- les ordres χ et α de la vitesse globale par rapport à la concentration du monomère et à l'intensité, respectivement.

Supposons que dans le greffage de l'acrylonitrile sur le polystyrène, ce dernier se comporte comme un simple diluant, ce qui revient à négliger toute réaction de transfert. L'équation (14) peut être appliquée. Si y_t est l'avancement de la réaction, intervenant dans la relation $N_t = N_o \cdot y_t$ avec :

N_t : nombre de moles du constituant A à l'instant t

N_o : nombre de moles initial du constituant A

L'égalité suivante peut être aisément démontrée :

(15) % conversion du constituant A à l'instant t = $(1 - y_t) \cdot 100$

Adoptons les conditions particulières suivantes, permettant de simplifier l'équation (14) :

- concentrations initiales en monomère identiques, en présence et en absence de diluant :

$$\left(M_o\right)_{(M)} = \left(M_o\right)_{(M+D)}$$

- conversions identiques :

$$y_{t\,(M)} = y_{t'\,(M+D)}$$

On en déduit :

$$(16a)\qquad \frac{(M)_{(M+D)}}{(M)_{(M)}} = \frac{(M_o)_{(M+D)}}{(M_o)_{(M)}} \times \frac{y_{t'\,(M+D)}}{y_{t\,(M)}} = 1$$

$$(16\,b)\qquad \frac{(D)}{(M)_{(M+D)}} = \frac{(D_o)}{(M_o)_{(M+D)}} \times \frac{Z_t}{y_{t\,(M+D)}}$$

$\left\{ \begin{array}{ll} Z_t & \text{avancement de la réaction, par rapport au polystyrène} \\ y_{t\,(M+D)} & \text{avancement de la réaction, par rapport à l'acrylonitrile.} \end{array} \right.$

$$(16c) \quad \frac{V_{g\,(M+D)}}{V_{g\,(M)}} = \frac{\nu_{g\,(M+D)}}{\nu_{g\,(M)}}$$

ν_g est la vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile, exprimée en $\% \cdot h^{-1}$.

L'équation (14) devient :

$$(17) \quad \frac{\nu_{g\,(M+D)}}{\nu_{g\,(M)}} = \left[1 + \frac{\phi_{(D)}}{\phi_{(M)}} \times \frac{(D_o)}{(M_o)_{(M+D)}} \times \frac{Z_t}{y_{t\,(M+D)}} \right]^{\alpha}$$

Application numérique :

$I = 32 \text{ rad.mn}^{-1}$

$T = 20°C$

% conversion en acrylonitrile = 20 % d'où $y_t = 0,8$

Dans ces conditions, en absence (101) et en présence de polystyrène (présent travail, 1er lot de polystyrène), les vitesses de polymérisation globales sont stationnaires :

$$\chi_{(M)} = \chi_{(M+D)} = 1$$

De même, on peut admettre que :

$$\alpha_{(M)} = \alpha_{(M+D)} = 0,8$$

Supposons enfin que $G_{P.}$ (polystyrène) = 21. Cette dernière hypothèse ne perturbe pas le calcul et tient seulement compte de l'existence de réactions de transfert (voir III. 6.4.2.).

$G_{P.}$ s'écrit, comme nous l'avons vu (III. 6.4.):

$$G_{P.} = 2 \times \frac{\% \text{ PSt greffé}}{100} \times \frac{N_{Avogadro}}{\overline{M}_n} \times \frac{100}{D_{(rad)} \times 6,25 \times 10^{13}}$$

$$= 2\,(1 - Z_t) \times \frac{N_{Avogadro}}{\overline{M}_n} \times \frac{100}{D_{(rad)} \times 6,25 \times 10^{13}}$$

d'où

$$Z_t = 1 - \left[\frac{G_P \cdot}{2} \times \frac{\overline{M}_n}{N_A} \times \frac{D_{(rad)} \times 6,25 \times 10^{13}}{10^2} \right]$$

La partie droite de (17) devient :

$$\left(1 + \frac{\phi_{(D)}}{\phi_{(M)}} \times \left[\frac{100}{43} \times \frac{m_{AN}}{\overline{M}_n \times m_{St}} \times \frac{Z_t}{y_{t\,(M+D)}} \right] \right)^{\alpha}$$

avec :

m_{AN} : masse molaire de l'acrylonitrile

m_{St} : masse molaire du styrène

On obtient finalement, pour l'équation (17) :

$$\frac{\phi_{(D)}}{\phi_{(M)}} \times \frac{100}{43} \times \frac{m_{AN}}{\overline{M}_n \times m_{St}} \times \frac{1}{0,8} \left(1 - \frac{G_P \cdot}{2} \times \frac{\overline{M}_n}{N_A} \times D_{(rad)} \times 6,25 \times 10^{11}\right) = \left[\frac{v_{g\,(M+D)}}{v_{g\,(M)}} \right]^{1/\alpha} - 1$$

Les valeurs expérimentales sont :

$v_{g\,(M)} = \frac{16}{24}$ % · h^{-1} réf. (101)

$v_{g\,(M+D)} = 2,45$ % · h^{-1} (présent travail, 1er lot de polystyrène)

$D\,(rad) = 8,16 \times 60 \times 32$

$m_{AN} = 53,06$

$m_{St} = 103,14$ (masse du motif styrène)

$\overline{M}_n = 151\,400$

G_P. = 21

N_A = 6,023 x 10^{23}

α = 0,8

En définitive : $\frac{\phi_{(D)}}{\phi_{(M)}} = 4,2 \times 10^5$

Nous n'avons pu établir sur ce point une comparaison entre les deux lots de polystyrène. Les caractéristiques cinétiques de greffage sur le second lot sont plus complexes : V_g n'est pas stationnaire, c'est-à-dire $x_{(M+D)}$ est différent de 1 (phénomène probablement dû, comme nous l'avons remarqué, à la présence d'un anti-oxydant). Si β est l'exposant intervenant dans la relation (voir III.2.2.) :

$$1 - y_t = a t^{\beta}$$

il vient, par conséquent :

$$V_g = a\beta \; t^{\beta - 1} = K y_t^{x}$$

D'où $y_t = \left(\frac{a\beta}{K}\right)^{1/x} t^{\frac{\beta - 1}{x}}$

et $1 - y_t = 1 - \left(\frac{a\beta}{K}\right)^{1/x} t^{\frac{\beta - 1}{x}} = a t^{\beta}$

Il est clair que x ne peut être défini. Il semble que dans ce cas, V_g est une fonction complexe de la concentration en monomère. Les équation simplificatrices (16) ne sont plus applicables et l'équation (18) est difficilement exploitable :

$$(18) \quad \frac{V_{g(M+D)}}{V_{g\,(M)}} = \frac{\left[(M)_{(M+D)}\right]^{x_{(M+D)}}}{\left[(M)_{(M)}\right]^{x_{(M)}}} \times \left(1 + \frac{\phi_{(D)}}{\phi_{(M)}} \times \frac{(D)}{(M)_{(M+D)}}\right)^{\alpha}$$

Il convient de noter que le rapport $\phi_{(D)} / \phi_{(M)}$ n'est pas équivalent au rapport des valeurs correspondantes des G_R: $G_R(D)/G_R(M)$. Les rendements ϕ sont calculés par unité de volume exposé à un champ de radiation constant ; par contre les valeurs obtenues pour G_R sont basées sur la dose absorbée, qui peut être différente par unité de volume, dans le monomère et dans le diluant. L'introduction de G_R dans les équations ci-dessus complique leurs expressions (il est nécessaire de tenir compte des densités électroniques et des volumes molaires du monomère et du diluant). En l'absence de processus de transfert d'énergie, (7) devient :

$$(19) \qquad V_a = I \left(\frac{G_M \mu_M(M) + G_D \mu_D(D)}{\mu_M(M) + \mu_D(D)} \right)$$

G_M et G_D sont les rendements radicalaires du monomère et du diluant, μ_M et μ_D leurs coefficients d'absorption. Dans le cas des polymérisations hétérogènes, V_g devient :

$$(20) \qquad V_g = \varphi(k_p, k_t) (G_M I)^{\alpha} (M)^{x} \left(\mu_M \frac{1 + \dfrac{G_D \mu_D(D)}{G_M \mu_M(M)}}{1 + \dfrac{\mu_D(D)}{\mu_M(M)}} \right)^{\alpha}$$

En émettant les mêmes réserves que précédemment

$\dfrac{V_{g(M+D)}}{V_{g(M)}}$ s'écrit :

$$(21) \qquad \frac{V_{g(M+D)}}{V_{g(M)}} = \left[\frac{(M)_{(M+D)}}{(M)_{(M)}} \right]^{x} \left(\mu_M \frac{1 + \dfrac{G_D \mu_D(D)}{G_M \mu_M(M)}}{1 + \dfrac{\mu_D(D)}{\mu_M(M)}} \right)^{\alpha}$$

Les valeurs de μ_D et μ_M ne pouvant être déterminées aisément, il est plus pratique d'utiliser l'expression suivante pour calculer G_R :

$$(22) \qquad G_R(A) = \phi_{(A)}(A) \times 6{,}02 \times 10^{23} \times 100/1000\, d_A\, e_A$$

où $\phi_{(A)}(A)$ est le rendement en radicaux libres exprimé en mole · litre^{-1}. roentgen^{-1}, e_A la quantité d'énergie absorbée par roentgen dans le composé A (en e.V. par gramme) et d_A la densité spécifique de A (A = M ou A = D).

Le rapport des deux expressions (22) appliquées au monomère et au diluant respectivement s'écrit :

$$(23) \qquad \frac{G_R(D)}{G_R(M)} = \frac{\phi_{(D)}(D)}{\phi_{(M)}(M)} \times \frac{d_M\, e_M}{d_D\, e_D}$$

Le terme $\dfrac{\phi_{(D)}(D)}{\phi_{(M)}(M)}$ intervient dans le calcul de $\dfrac{\phi_{(D)}}{\phi_{(M)}}$:

$$\frac{\phi_{(D)}(D)}{\phi_{(M)}(M)} = \left[\frac{V_g(M+D)}{V_g(M)}\right]^{1/\alpha} - 1 \qquad \text{[cf. équation (17)]}$$

(23) devient :

$$\frac{G_R(PSt)}{G_R(AN)} = 4{,}088\, \frac{d_{AN} \times e_{AN}}{d_{PSt} \times e_{PSt}}$$

Il est admis qu'en général la sensibilité à l'irradiation d'un polymère n'est pas très différente de celle de son monomère. C'est pourquoi nous ferons la supposition que :

$d_{PSt}\ e_{PSt}$ peu différent de $d_{St}\ e_{St}$

Si l'énergie nécessaire à la formation d'une paire d'ions dans l'air est égale à 34 eV, 1 roentgen correspond à la dissipation dans l'eau de

$60,8 \times 10^{12}$ eV . g^{-1}. Les rayons γ émis par le ^{60}Co ont une énergie de 1,17 et 1,33 MeV. Pour ces énergies, l'absorption se fait principalement par effet Compton, le coefficient d'absorption étant alors proportionnel à la densité électronique du milieu irradié. La densité électronique de l'eau est 0,555, celle de l'acrylonitrile 0,528, 1 roentgen correspond donc à la dissipation dans l'acrylonitrile de :

$$60,8 \times 10^{12} \frac{0,528}{0,555} = 5,78 \times 10^{13} \text{ eV} \cdot g^{-1} = e_{AN}$$

De même e_{St} est pris égal à $5,68 \times 10^{13}$ eV$\cdot g^{-1}$.

Par conséquent :

$$\frac{G_R(PSt)}{G_R(AN)} \simeq 4,088 \times \frac{0,806}{0,909} \times \frac{5,78}{5,68} = 3,7$$

c'est-à-dire, en adoptant $G_R(PSt) = 21$ (présent travail) on obtient : $G_R(AN) \simeq 5,6$. Ce résultat est du même ordre de grandeur que l'ensemble des valeurs obtenues jusqu'alors par différentes méthodes. En effet, plusieurs tentatives d'estimation de $G_R(AN)$ ont été faites en utilisant les résultats cinétiques de la polymérisation radio-induite de l'acrylonitrile. PREVOT-BERNAS (104) et BODARD (14) ont obtenu respectivement à 20° et 50°C : $G_R(AN) = 1,2$ et 2,8 (ou 2,4 et 5,6 suivant le mode de terminaison). BENSASSON (105) a déterminé $G_R(AN)$ par la méthode au DPPH (diphénylpicrylhydrazyle étant utilisé comme capteur de radicaux libres) et trouvé : $G_R(AN) = 5,0 \pm 0,3$.

Il convient d'observer que la relative bonne concordance entre la valeur de $G_R(AN)$ obtenue plus haut et celles mentionnées dans la littérature n'est pas très significative. En effet la valeur expérimentale de $G_R(PSt)$ (égale à 21) utilisée pour le calcul ne caractérise pas le polystyrène seul, mais le polystyrène en présence du monomère dans les conditions du greffage et englobe en particulier la contribution du transfert d'énergie de l'acrylonitrile au polystyrène.

Nous avons jusqu'à présent négligé dans les équations théoriques ces processus de transfert d'énergie. NIKITINA et BAGDASARYAN (106) ont développé la cinétique d'un transfert d'énergie, dans le cas de la polymérisation radio-induite d'un mélange binaire monomère (M) - diluant (D). Il obtiennent, en milieu homogène, une équation analogue à l'équation (9) :

$$(24) \qquad V_g = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left[\phi_{(M)} I\right]^{1/2} [M]^{3/2} \left[1 + \frac{(D)}{(M)}\right]^{1/2} \left[\frac{1 + \phi_{rel.} \times P_{rel.} \times \frac{(D)}{(M)}}{1 + P_{rel.} \times \frac{(D)}{(M)}}\right]^{1/2}$$

où $\phi_{rel.} = \frac{\phi_{(D)}}{\phi_{(M)}}$ est la vitesse relative de formation de radicaux libres dans les composés M et D et $P_{rel.} = \frac{P_{DM}}{P_{MD}}$ est la probabilité relative de transfert d'énergie de D à M en fonction du transfert de M à D.

Par l'intermédiaire de l'équation générale (12) propre aux polymérisations hétérogènes, on peut obtenir, dans le cas d'un transfert d'énergie des expressions analogues à (13) et (14) :

$$(25) \qquad V_g = \varphi(k_p, k_t) \left[\phi_{(M)} I\right]^{\alpha} (M)^{\alpha + \chi} \left[1 + \frac{(D)}{(M)}\right]^{\alpha} \left[\frac{1 + \phi_{rel.} \times P_{rel.} \times \frac{(D)}{(M)}}{1 + P_{rel.} \times \frac{(D)}{(M)}}\right]^{\alpha}$$

$$(26) \qquad \frac{V_{g\,(M+D)}}{V_{g\ (M)}} = \left[\frac{(M)_{(M+D)}}{(M)_{(M)}}\right]^{\alpha+\chi} \times \left[1 + \frac{(D)}{(M)_{(M+D)}}\right]^{\alpha} \left[\frac{1 + \phi_{rel.} \times P_{rel.}\ (D)/(M)}{1 + P_{rel.}\ (D)/(M)}\right]^{\alpha}$$

L'exploitation de cette dernière relation nécessite la connaissance de $P_{rel.}$ Ce terme nous étant inconnu dans le cas du système binaire AN-PSt, nous n'avons pu corriger la valeur obtenue pour $G_R(AN)$ par l'intervention du transfert d'énergie.

VI. 2. Deuxième partie : PREIRRADIATION DU POLYSTYRENE

VI. 2.1. Mode de peroxydation du polystyrène non plastifié

Les résultats de ce travail permettent d'avancer l'hypothèse que le greffage de l'acrylonitrile sur le polystyrène préirradié à l'air est amorcé par des hydroperoxydes. Le mécanisme de la peroxydation semble complexe. Le schéma habituel de la peroxydation transposé à un polymère irradié peut s'écrire de la manière suivante :

Amorçage

$$PH \rightsquigarrow P^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad (1)$$

$$P^{\cdot} + O_2 \longrightarrow PO_2^{\cdot} \qquad (2)$$

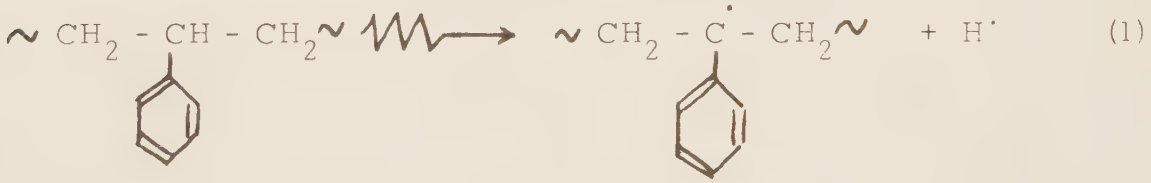
Propagation

$$PO_2^{\cdot} + PH \longrightarrow PO_2H + P^{\cdot} \qquad (3)$$

Terminaison

$$PO_2^{\cdot} + PO_2^{\cdot} \longrightarrow PO_2P + O_2 \qquad (4)$$

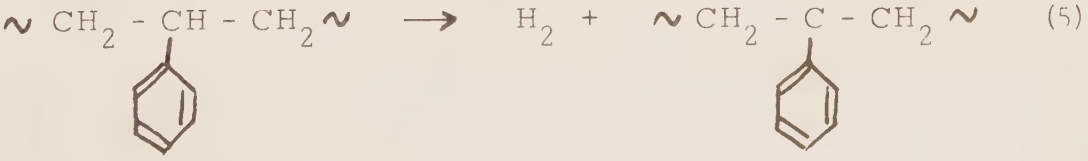
Dans le cas du polystyrène, ce schéma se complique, les radicaux $P^{\cdot}$ pouvant être, essentiellement, de deux espèces différentes (I) et (II) (réf. 44 et 45)



(1)

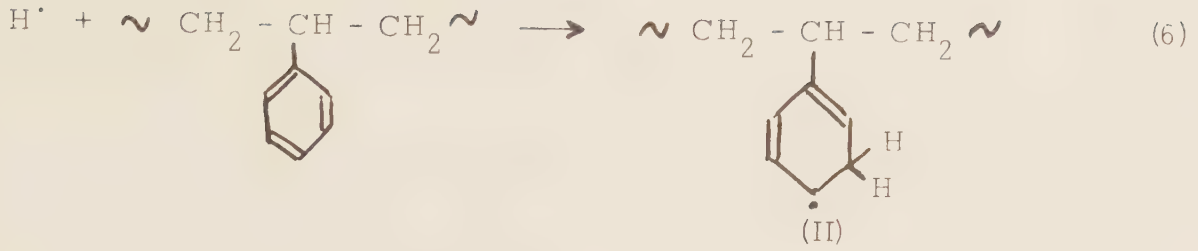
(I)

Les radicaux $H^{\cdot}$ formés dans la réaction (1) peuvent réagir suivant :



(5)

(I)



(6)

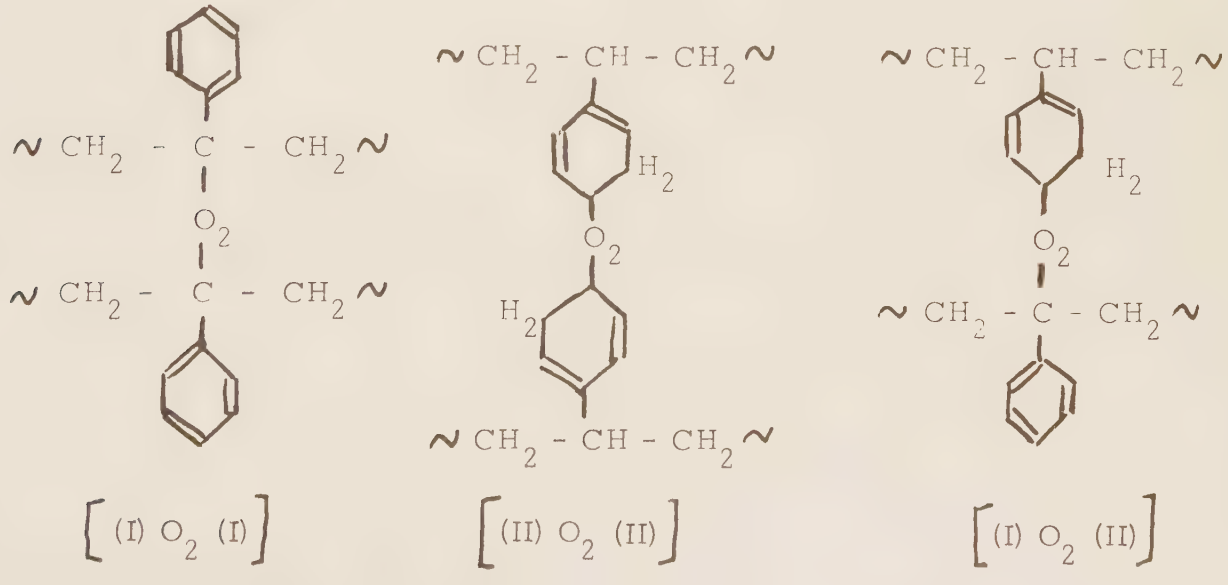
Les radicaux (I) et (II) réagissent suivant (2), et peuvent conduire finalement

- à deux espèces d'hydroperoxydes : (I) O_2H et (II) O_2H

Il convient de noter que la formation d'hydroperoxydes de type $\left[(II)\ O_2H\right]$ est très improbable.

- et à trois espèces de biperoxydes :

(I) O_2 (I) , (II) O_2 (II) et (I) O_2 (II)

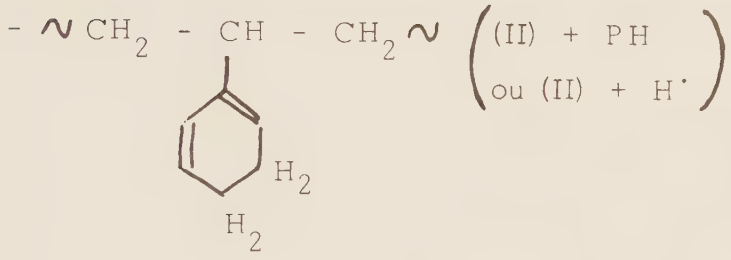


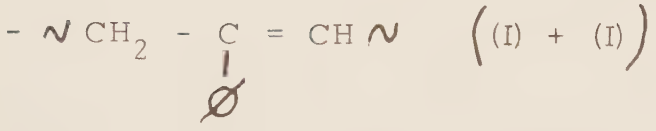
Il convient de noter également que la formation de biperoxydes de types $\left[(II)\ O_2\ (II)\right]$ et $\left[(I)\ O_2\ (II)\right]$ est très improbable.

En présence de quantités élevées d'intermédiaires (I), (II) non oxydés, il est possible d'observer (98), par l'intermédiaire de réactions

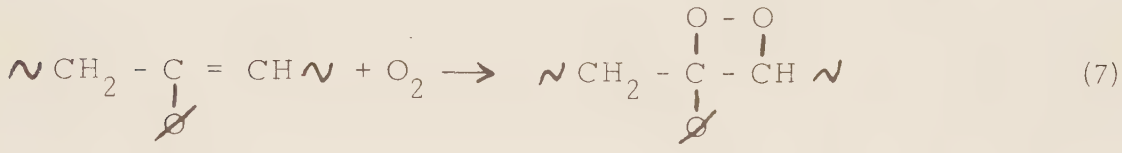
que nous ne détaillerons pas, la formation de :

- branchements $\left((I) + (I)\right)$

- 

- 

Cette dernière espèce peut s'oxyder suivant :



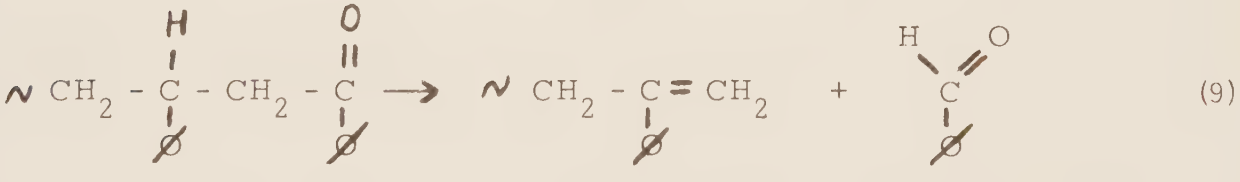
(7)

cette réaction est suivie de la coupure :

(8)

groupe aldéhyde terminal

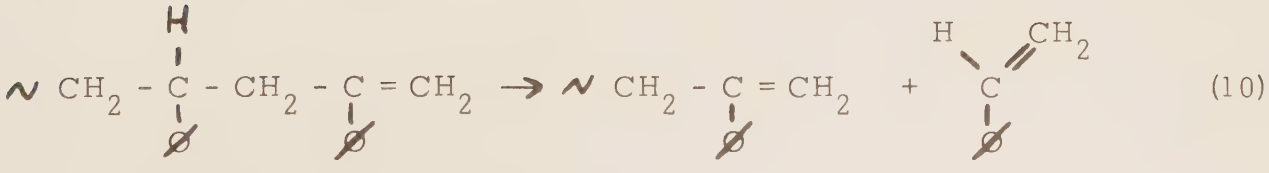
et des réactions :



(9)

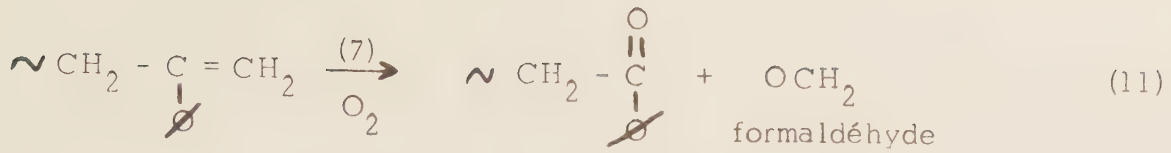
double liaison terminale

benzaldéhyde



(10)

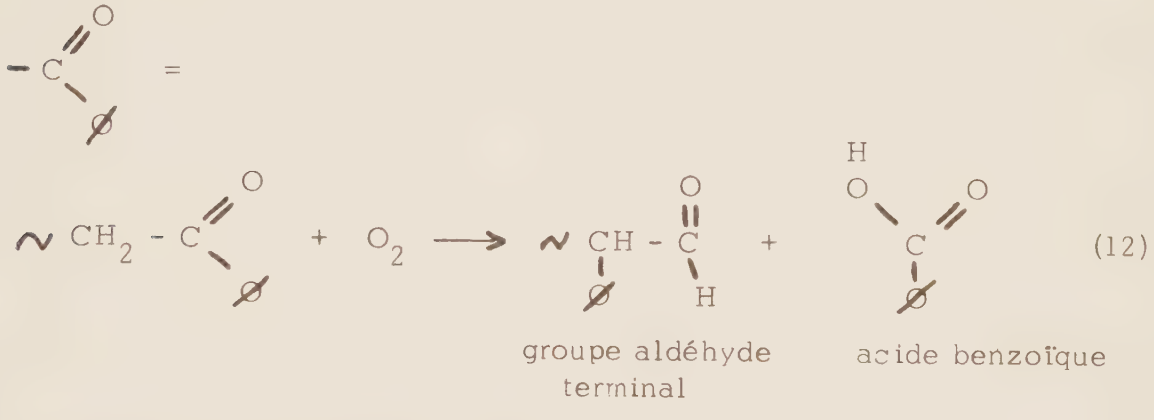
monomère



(11)

Le monomère peut lui-même être oxydé en benzaldéhyde et formaldéhyde.

Il est clair qu'il peut s'agir ici d'une réaction d'inhibition du processus normal d'oxydation [réactions (1) à (6)] en chaîne (ou de dégradation), le benzaldéhyde et le formaldéhyde formés étant très auto-oxydables (par fixation d'O_2 moléculaire). Rappelons que cette auto-oxydation radicalaire est inhibée par des diphénols (hydroquinone) c'est-à-dire que ces corps (anti-oxydants usuels) sont plus auto-oxydables que les aldéhydes mentionnés plus haut (et inhibent également le processus normal d'oxydation). Les réactions (7) et (8) constitueraient l'étape d'amorçage, les réactions (9), (10), (11) l'étape de propagation. La réaction suivante d'oxydation du groupe terminal



(12)

groupe aldéhyde terminal — acide benzoïque

constituerait éventuellement l'étape de terminaison.

Précisons en fin que les radicaux $H^\cdot$ peuvent réagir suivant :

$$H^\cdot + O_2 \longrightarrow HO_2^\cdot \qquad (13)$$

$$HO_2^\cdot + PH \longrightarrow H_2O_2 + P^\cdot \qquad (14)$$

$$HO_2^\cdot + HO_2^\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (15)$$

$$HO_2^\cdot + PO_2^\cdot \longrightarrow PO_2H + O_2 \qquad (16)$$

Supposons que les peroxydes responsables du greffage résultent de la réac-

tion en chaîne classique (réactions (1) à (4)). Le rendement de leur formation devrait diminuer avec l'intensité du rayonnement, puisque une augmentation de l'intensité doit favoriser la terminaison [réactions (4) et (16)] et par conséquent diminuer la longueur des chaînes. Nos résultats montrent que le rendement de la "peroxydation" (mesuré par la "vitesse" de greffage) est indépendant de l'intensité (Fig. 24 et 25). Nous devons en conclure que les peroxydes responsables du greffage ne résultent pas d'un processus de chaîne. Etant donné que le point de transition vitreuse du polystyrène ($T_v = 100°C$) est largement supérieur à la température d'irradiation, la réaction (3) qui suppose l'arrachement d'un atome H est ralentie par la faible mobilité dans le milieu vitreux. Nous devons donc admettre que les radicaux peroxydés $PO_2^\cdot$ restent piégés dans la matrice vitreuse. Lorsque la concentration de ces radicaux est suffisante, ceux-ci doivent intercepter les petits radicaux $H^\cdot$ et $HO_2^\cdot$ suivant la réaction (16) , dont la mobilité reste appréciable dans le polystyrène vitreux. Selon cette image, des hydroperoxydes résulteraient d'une combinaison des radicaux piégés $PO_2^\cdot$ avec des $HO_2^\cdot$ ou même avec des $H^\cdot$. Un tel processus est effectivement indépendant de l'intensité du rayonnement et il doit l'être également de la température. Signalons que FRANCKS (107) a montré que l'oxydation du polystyrène pendant l'irradiation était indépendante de la température. Nos résultats sont à rapprocher de travaux antérieurs effectués dans le même laboratoire et consacrés respectivement à la peroxydation radiochimique du polypropylène (38) et du poly(chlorure de vinyle) (39). Dans ces polymères, une hydroperoxydation en chaîne ne semble se produire que lorsque les températures d'irradiation sont supérieures aux points de transition vitreuse.

Il convient pourtant d'examiner de manière plus détaillée l'allure des courbes de greffage (Fig. 21 et 22). Les courbes de greffage sur le premier lot de polystyrène présentent une partie initiale de faible amplitude (temps inférieurs à 0,5 h), mais de vitesse très élevée, puis comme nous l'avons décrit (IV.1.1.) deux parties rectilignes. On peut supposer que la partie initiale correspond à la consommation de radicaux $PO_2^\cdot$ piégés dans la matrice vitreuse. Lorsque la dose d'irradiation augmente, leur concentration diminue

(recombinaison avec les petits radicaux H° ou $HO_2^\bullet$) et la vitesse correspondant à la partie initiale doit diminuer parallèlement (Fig. 21). La première partie rectiligne des courbes de conversion correspond à la consommation d'hydroperoxydes présents initialement dans le polymère ou hypothèse beaucoup plus aléatoire, formés par recombinaison de radicaux peroxydés $PO_2^\bullet$ et de petits radicaux. Par ailleurs la formation de biperoxydes est très improbable (excepté par recombinaison immédiate de radicaux $PO_2^\bullet$ et P° provenant de rupture de la liaison peroxydique de biperoxydes initialement présents dans la matrice).

L'existence d'une seconde partie linéaire sur les courbes de conversion est un résultat plus étonnant. Dans cette phase,la vitesse est notablement plus faible que dans la phase précédente. Nous pouvons donner une image pour essayer de rendre compte de ce phénomène : lorsque le monomère contenu au sein d'une pelote de polystyrène est entièrement consommé il est possible que la présence du polyacrylonitrile précipité modifie le milieu réactionnel, ce qui impliquerait en particulier une mobilité fortement réduite du monomère. Le développement des chaînes de polyacrylonitrile ne pourrait se poursuivre que par diffusion du monomère extérieur à la pelote vers les macroradicaux occlus. Cette hypothèse expliquerait non seulement l'abaissement de la vitesse, mais également la rupture de pente sur les courbes de conversion intervenant pour un taux de conversion relativement constant, quand la dose varie.

La forme des courbes de greffage sur le second lot de polystyrène peut être expliquée de manière analogue : consommation d'hydroperoxydes initialement présents puis contrôle par diffusion de la réaction de propagation. La réaction initiale rapide, attribuée aux radicaux piégés, n'existe plus dans ce cas, soit que ces radicaux sont en concentration très faible dans le polystyrène, soit qu'ils sont fixés par l'anti-oxydant résiduel. L'hypothèse selon laquelle la réaction de peroxydation en chaîne ne se produit pas est confirmée par l'exposant α de la relation $V_g = K D^{\alpha}$ [Fig. 24, première partie, fortement décroissante, des courbes $V_g = f(D)$] . V_g est la vitesse de greffage

estimée comme la pente de la première partie linéaire des courbes de greffage, D est la dose. Nous trouvons : $\alpha = -1$. Ceci signifie que les vitesses de destruction des peroxydes et de greffage sont toutes deux directement proportionnelles aux vitesses d'amorçage respectives de ces réactions.

Enfin la formation d'espèces inhibitrices, réactions (7) à (11) , telles que benzaldéhyde ou formaldéhyde, est suggérée par nos résultats (Fig. 23, 24 et 25). L'inhibition semble proportionnelle à la dose d'irradiation [Fig. 24, partie terminale commune, faiblement décroissante, des courbes $V_g = f(D)$] . La vitesse de formation de peroxydes (mesurée par la vitesse de greffage) décroît proportionnellement à la dose. Ceci est à rapprocher des travaux de KARPUKHIN et coll. (108), consacrés à l'étude de la décomposition d'amorceurs et de l'efficacité d'inhibiteurs dans le polystyrène solide. Ces auteurs trouvent en effet que la vitesse de consommation des inhibiteurs est proportionnelle à la vitesse de formation des radicaux libres (c'est-à-dire dans notre cas à la dose d'irradiation). L'existence d'une période d'inhibition dans les courbes de greffage sur le second lot de polystyrène serait due à la présence simultanée des espèces inhibitrices mentionnées plus haut et d'anti-oxydants résiduels.

En conclusion, l'irradiation à l'air à 20°C du polystyrène non plastifié, semble produire des hydroperoxydes par la combinaison de petits radicaux $H^{\cdot}$ et $HO_2^{\cdot}$ avec des radicaux piégés $PO_2^{\cdot}$ obtenus par la réaction d'amorçage classique (1) + (2) et principalement par destruction des peroxydes présents dans la matrice non irradiée. La formation de ces produits est inhibée par des espèces dont nous suggérons la nature de même que le mécanisme de formation. La présence initiale, en quantité non négligeable, de peroxydes dans le polymère explique la vitesse élevée du greffage du monomère sur le polystyrène non irradié.

VI. 2.2. Mode de peroxydation du polystyrène plastifié

L'apparition d'une peroxydation en chaîne dans le polystyrène au-dessus du point de transition vitreuse T_v ($T_v = 100°C$) est difficile, sinon impossible à vérifier, compte tenu de la vitesse très élevée de décompo-

sition des peroxydes à de telles températures. C'est pourquoi nous avons préféré abaisser T_v en plastifiant le polymère, de manière à ce que la température de transition vitreuse du polymère plastifié devienne inférieure à la température d'irradiation (20°C). Nous avons tenté de mettre en évidence le seul effet de la plastification sur la peroxydation à l'air du polystyrène en utilisant deux plastifiants, chloroforme et benzène, dont la radiolyse présente des caractères nettement différents : le rendement total en radicaux libres G_R de la radiolyse du chloroforme est élevé ; suivant que ce rendement est calculé à partir des produits de la radiolyse ou déterminé par des méthodes chimiques, sa valeur est variable de 12 (62, 109) à 50 (110). Au contraire le benzène, comme un certain nombre de composés aromatiques, est particulièrement radiorésistant (G_R = 0,66 - 0,78 ; réf. 111 - 113) et présente un effet protecteur en présence de molécules aliphatiques largement décrit dans la littérature. Le plastifiant était éliminé par évaporation avant de réaliser le contact du polymère irradié et du monomère à greffer. Il est évident que cette dernière opération n'était pas complète et déplaçait par ailleurs tous les produits légers de radiolyse. Elle était néanmoins menée dans des conditions reproductibles.

Dans un premier temps, examinons séparément les résultats des radiolyses à l'air du polystyrène plastifié par le chloroforme et le benzène.

Les figures 24 et 29 (courbes A et B) montrent que la vitesse de peroxydation du polystyrène traité au chloroforme est nettement supérieure à celle du polystyrène non traité. Essayons de définir la longueur de chaîne cinétique de peroxydation λ . La vitesse de peroxydation est proportionnelle, pour un temps d'irradiation donné, à la concentration en peroxydes dans le polymère. On peut démontrer aisément que λ est le rapport des vitesses de peroxydation du polymère, en présence et en l'absence de peroxydation en chaîne :

$$\frac{V_{PER}}{V_{o\,PER}} \qquad (\lambda = 1 \text{ en l'absence de peroxydation en chaîne})$$

La vitesse de peroxydation intervient dans l'expression de la vitesse de gref-

fage V_g. Dans le cas général, où l'état quasi-stationnaire n'est pas atteint, dans les conditions du greffage, V_g et V_{PER} sont liés par :

$$V_g = K V_{PER}^{\gamma} \quad \text{où} \begin{cases} \gamma \text{ est un exposant compris entre 0,5 et 1} \\ K \text{ est une constante} \end{cases}$$

En supposant K et γ identiques en présence et en l'absence de peroxydation en chaîne, on en déduit, pour une dose donnée :

$$\lambda = \left(\frac{V_g}{V_{g_o}}\right)^{1/\gamma}$$ (l'indice o se rapporte au greffage sur le polymère, en l'absence de peroxydation en chaîne).

Dans notre cas, nous ignorons la valeur de γ. Nous ferons par conséquent l'approximation : $\lambda \simeq \frac{V_g}{V_{g_o}}$

D'où :

- <u>premier lot de polystyrène</u> : $\lambda_{60} \simeq 6,4$
- <u>second lot de polystyrène</u> : $\lambda_{60} \simeq 3,9$

$\lambda_{100} \simeq 5,6$

(les indices 60 et 100 se rapportent à la concentration du plastifiant dans le polymère irradié).

Ce résultat peut provenir de deux causes :

a) plastification du polymère rendant possible une peroxydation en chaîne du polystyrène (mobilité fortement accrue des macroradicaux $PO_2^{\cdot}$) ;

b) transfert d'énergie du chloroforme au polymère. Le mécanisme proposé par DURUP et MAGAT (24) pour le décrire est le suivant : les radicaux X$^{\cdot}$ produits par le chloroforme arrachent l'hydrogène α du polystyrène de manière à former un macroradical fixant l'oxygène :

Il n'est pas aisé d'estimer même qualitativement (et à fortiori quantitativement) les contributions des deux phénomènes. Il conviendrait par exemple de déterminer la nature des produits gazeux et liquides de la radiolyse à l'air du polystyrène plastifié par le chloroforme. Une telle identification n'a jusqu'à présent été tentée que dans le cas de solutions diluées de polystyrène dans le chloroforme (62). Par ailleurs il est nécessaire dans cette optique d'atteindre le seul rendement en copolymère greffé. En effet divers auteurs ont mis en évidence la formation de produits peroxydés (hydroperoxydes, biperoxydes) dans la radiolyse à l'air du chloroforme (25, 114). La décomposition de ces produits peut amorcer la formation d'homopolymère polyacrylonitrile en quantité non négligeable. Enfin la présence initiale de peroxydes dans le polystyrène est probablement responsable de réactions de terminaison particulières (réactions des radicaux $PO_2^{\bullet}$ sur les radicaux provenant de la radiolyse du chloroforme), par exemple :

$$PO_2^{\bullet} + Cl \longrightarrow PO_2Cl \text{ essentiellement, et également :}$$

$$PO_2^{\bullet} + CCl_3^{\bullet} \longrightarrow PO_2CCl_3$$

$$PO_2^{\bullet} + CHCl_2^{\bullet} \longrightarrow PO_2CHCl_2$$

Les radicaux peroxydés de type $CCl_3O_2^{\bullet}$ sont peu stables (115) et peuvent réagir suivant :

$$PO_2^{\bullet} + CCl_3O_2^{\bullet} \longrightarrow PO_2CCl_3 + O_2$$

L'ensemble de ces dernières réactions permet d'expliquer les différences de sensibilisation des deux lots de polystyrène plastifiés dans les mêmes conditions (courbes A et B, Fig. 29). Une approche complémen-

taire du problème consisterait à modifier les conditions de plastification du polymère, en abaissant par exemple sa concentration dans la phase préirradiée. Il est vraisemblable que l'augmentation de la vitesse de formation des radicaux libres observée (mesurée par l'augmentation de la vitesse de "greffage" du monomère) lorsque la concentration du polystyrène est abaissée de 62,5 (% pondéral) à 50, n'est pas due exclusivement à une mobilité accrue des radicaux $PO_2^{\cdot}$, mais aussi à un transfert d'énergie vers le polystyrène en présence de quantités élevées de chloroforme. Précisons à ce sujet que ABADIE (62) a montré que le rendement en coupures dans la dégradation oxydante du polystyrène en solution diluée dans le chloroforme augmentait quand la concentration en polymère diminuait. Il convient également de rappeler que le G_R de mélanges styrène-chloroforme reste presque constant pour un large domaine de concentrations et diminue même lorsque le mélange est appauvri suffisamment en styrène (116).

Néanmoins il ressort de ce qui précède que l'abaissement de la concentration en polymère dans la phase préirradiée devrait favoriser aussi bien la plastification du polymère que le transfert d'énergie du chloroforme au polymère. La figure 31 montre que ceci n'est vérifié que pour des doses d'irradiation faibles. La dose pour laquelle ceux-ci interviennent de façon optimale est 0,1 Mrad (deuxième lot de polystyrène). Nous reviendrons plus loin sur ce dernier résultat. Il est possible qu'une explication partielle en soit la formation de benzaldéhyde et de formaldéhyde. Ces espèces peuvent provenir (117, 118) de la décomposition des hydroperoxydes, en l'absence de chloroforme, mais sont présentes également dans la radiolyse de solutions aérées de polystyrène dans le chloroforme (62). Nos résultats (Fig. 27) suggèrent que cette décomposition n'est pas la seule origine de ces espèces. Elles peuvent provenir également de la dégradation thermique du polystyrène irradié en solution dans le chloroforme.

L'apparition d'un état "stationnaire" (égalité des vitesses de formation et de destruction des peroxydes) pour des doses relativement faibles (Fig. 29), de l'ordre de 1 - 1,5 Mrad, peut être attribuée à l'instabilité relative de ces peroxydes (hydroperoxydes) sous rayonnement.

Les résultats obtenus pour la radiolyse à l'air du polystyrène plastifié par le benzène peuvent nous apporter des informations supplémentaires sur le mode de peroxydation du polystyrène plastifié. Le transfert d'énergie du benzène au polystyrène est probablement très limité. La plastification du polystyrène est certainement le phénomène prépondérant. Cette plastification permet de rendre compte de la forme de la courbe V_g=f(Dose) (Fig. 33). Les peroxydes préexistants sont détruits (0,1 Mrad), puis la vitesse augmente de nouveau en observant la relation $V_g = K D$. La valeur positive de l'exposant de la dose traduit l'intervention d'un processus de peroxydation en chaîne. Essayons de définir dans ce cas la longueur de chaîne cinétique de peroxydation λ . Nous avons vu précédemment que λ était sensiblement égal, pour une dose donnée, au rapport des vitesses de greffage, en présence et en l'absence de peroxydation en chaîne. Si nous rapprochons les vitesses obtenues dans la phase initiale de destruction des peroxydes initiaux (Fig. 33) de celles obtenues dans la même phase en l'absence de plastification (Fig. 24), nous observons que ces vitesses sont dans le rapport 5,65. En appliquant ce facteur correctif à V_g, nous obtenons : $\lambda \simeq 2,3$. Il s'agit donc de "chaînes" très courtes.

VI. 3. Troisième partie : PROPRIETES DES COPOLYMERES GREFFES POLYSTYRENE-POLYACRYLONITRILE

VI. 3.1. Solubilité des copolymères greffés polystyrène-polyacrylonitrile

La forme de la courbe de variation du γ moyen de précipitation des copolymères greffés en fonction de δ_P (Fig. 44) peut être expliquée de la manière suivante :

Le mélange solvant (δ_S) - précipitant (δ_P), correspondant à un paramètre de solubilité δ_{SP}, dissout un copolymère AB de paramètre de solubilité δ_{AB}, à condition que

$$|\delta_{SP} - \delta_{AB}|^2 < (\Delta\delta_c)^2$$

où $\Delta\delta_c$ est la valeur critique de la différence des paramètres de solubilité, aisément calculable dans un système binaire polymère-solvant (119, 120, 121). Dans le calcul intervient (122) une constante positive x' dépendant de la nature du solvant (égale à 1 pour des composés non polaires). Le problème se pose de définir la polarité du mélange solvant-précipitant et par ailleurs le paramètre de solubilité du mélange δ_{SP}. SCOTT et MAGAT (119) ont proposé de traiter un mélange de solvants comme un solvant unique, possédant des propriétés (densité d'énergie cohésive et volume moléculaire) intermédiaires entre les deux composantes, c'est-à-dire :

(1) $$\delta_{SP} = \varphi_S \delta_S + \varphi_P \delta_P$$

φ_S et φ_P : fractions en volume du solvant et du précipitant, respectivement

c'est-à-dire dans notre cas :

(2) $$\delta_{SP} = \gamma \delta_P + (1 - \gamma)\delta_S$$

Mais cette approximation suppose qu'il n'y a pas d'adsorption sélective (ou préférentielle d'un des liquides par le polymère). Elle suppose également que le polymère et (ou) le mélange solvant ne forment pas de liaison hydrogène. Il est évident que le diméthylformamide en particulier ne satisfait pas à ces conditions. Néanmoins la relation (2), même approchée, nous permet d'expli-

quer aisément le comportement d'une solution de copolymère à laquelle du précipitant est ajouté. En effet si le paramètre de solubilité du précipitant est suffisamment différent de ceux du solvant et du copolymère, son addition va accroître $(\delta_{SP} - \delta_{AB})^2$ et à partir d'une certaine proportion il y aura apparition d'une phase riche en polymère (précipitation).

Cette condition est réalisée, dans notre cas, pour :

$(\delta_P < 8,2)$

$\delta_P > 23 - 24$

et également à l'intérieur d'un domaine restreint : $9,3 < \delta_P < 9,9$.
Il suffit, pour atteindre la précipitation du copolymère, d'ajouter de faibles quantités de précipitant dont le paramètre de solubilité appartienne aux domaines définis plus haut. Malgré les réserves émises plus haut pour la définition de δ_{SP}, nous avons tenté d'établir des corrélations entre l'ensemble de nos résultats portant sur les systèmes (copolymère-diméthylformamide-précipitant) et (copolymère-diméthylsulfoxyde-précipitant) en utilisant la relation (2). Nous nous sommes intéressés, comme différents auteurs (123, 124), à la variation de δ_{SP} en fonction du degré d'incompatibilité des copolymères dans les divers milieux solvants étudiés. Le degré d'incompatibilité y est défini par ces auteurs comme :

$$y = \frac{2}{1 - V_s}$$

V_s : fraction en volume du mélange solvant dans le système au point de démixtion.

Comme nous ne pouvions atteindre directement V_s, nous avons défini le rapport x :

$$x = \frac{\text{volume du mélange solvant au point de démixtion}}{\text{masse du copolymère dans le système}}$$

x et y sont reliés par :

$y = Ax + 1$ (A constante positive)

Les figures 45 et 45 bis montrent que δ_{SP} défini par (2) au point de démixtion varie régulièrement en fonction de x. Ce type de variation est à rappro-

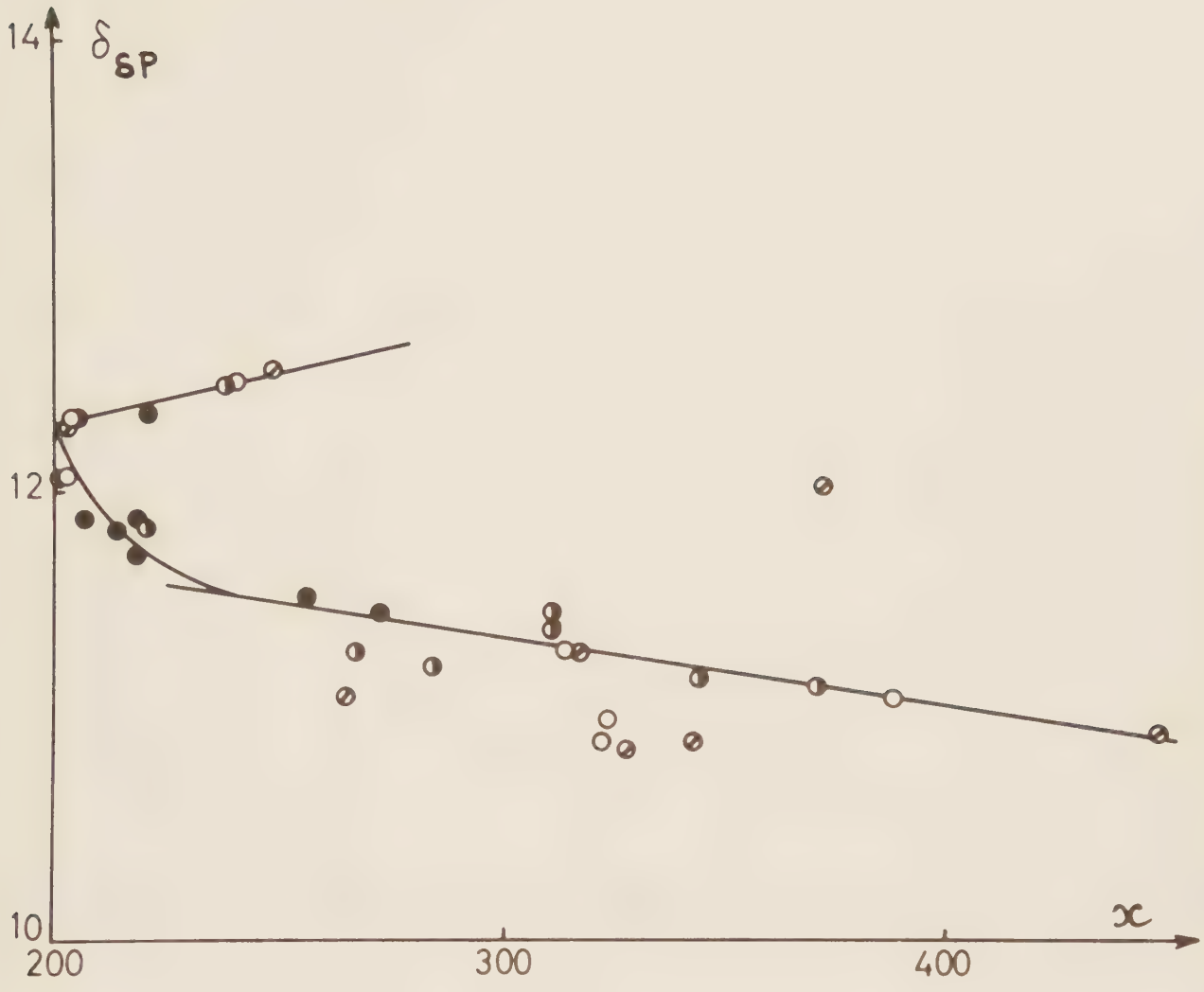


Figure 45 et 45 bis : Paramètre de solubilité du mélange solvant (δ_{SP}) au point de demixtion en fonction de x (x est le rapport du volume (cc) du mélange solvant au point de demixtion à la masse (g) du copolymère dans le système).

Copolymère greffé	% AN (I.R.)	Représentation	Solvant utilisé
CP 1	88,5	○	DMF
		●	DMSO
Copolymère greffé non fractionné (réf. 22)	66	◑	DMF
CP 3	50	⊘	DMF

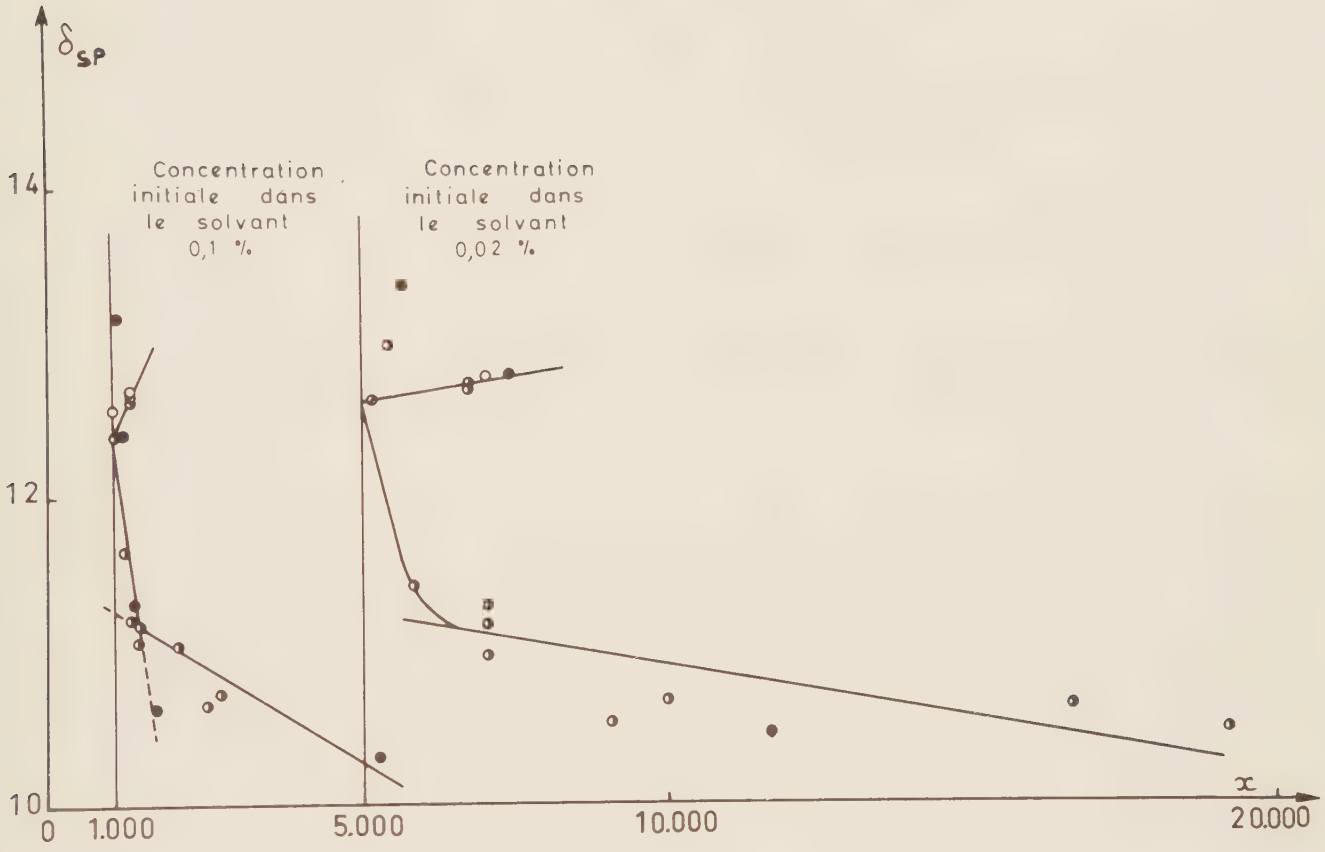


Figure 45 bis

cher des résultats de KERN (125) obtenus pour un copolymère statistique polystyrène-polyméthacrylate de méthyle en présence de solvants dont la majorité ne forme pas de liaisons hydrogène (Fig. 46).

Les figures 45 et 45 bis montrent également que les mélanges solvant diméthylformamide (ou diméthylsulfoxyde) - eau et diméthylformamide (ou diméthylsulfoxyde) - méthanol et éventuellement diméthylformamide-diméthylsulfoxyde ont un comportement particulier défini par :

$$\delta_{SP} = Kx \quad (K \text{ constante positive})$$

Il convient de noter que l'eau, le méthanol (et éventuellement le diméthylsulfoxyde) sont les seuls précipitants polaires utilisés qui forment des liaisons hydrogène.

VI. 3.2. Structure des copolymères greffés polystyrène-polyacrylonitrile

Une propriété importante de ces copolymères que nous suggère l'ensemble de nos résultats est l'existence de forces intermoléculaires élevées. Elles peuvent rendre compte des difficultés rencontrées dans le fractionnement de ces copolymères, du maximum observé dans la variation de la température de transition vitreuse en fonction de leur composition (Fig. 41). De telles forces intermoléculaires existent dans le polyacrylonitrile et proviennent principalement d'interactions dipôle-dipôle entre les groupes -C≡N. Ces interactions rendent compte également du haut degré d'association existant dans les liquides mono et dinitriles (126, 127).

La température de transition vitreuse est très certainement affectée par le pelotonnement et la relative liberté de mouvement segmentiel des chaînes moléculaires. Ceci permet d'expliquer l'écart entre les valeurs des T_v des copolymères greffés obtenues et celles des copolymères statistiques de diverses origines (82, 97). Il semble que le mode de polymérisation des copolymères statistiques influe considérablement sur leur structure ultérieure, c'est-à-dire sur la possibilité de pelotonnement des chaînes par développement des liaisons entre les groupes -C≡N, et en définitive sur les valeurs des T_v (97, et Fig. 41). Selon cette image, il est nécessaire d'ad-

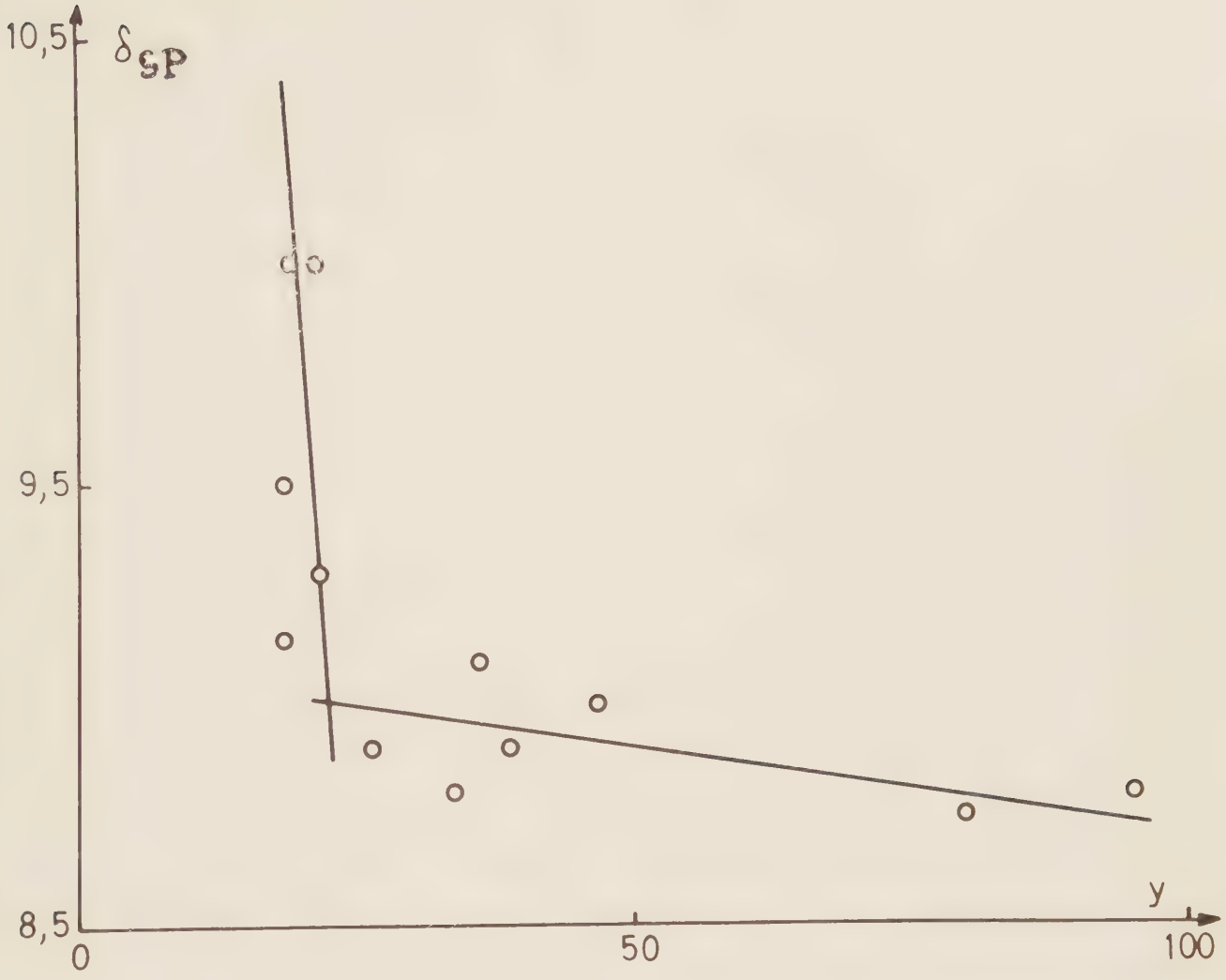


Figure 46 : Paramètre de solubilité du mélange solvant (δ_{SP}) au point de démixtion en fonction du degré d'incompatibilité y de copolymères statistiques polystyrène-polyméthacrylate de méthyle (tiré de la réf. 128).

mettre que ces liaisons sont plus développées dans les copolymères statistiques préparés en solution dans le diméthylformamide (80) que dans les copolymères greffés obtenus dans cette étude par voie directe (Fig. 41). Rappelons que ces copolymères greffés ont été dissous dans le diméthylformamide, puis reprécipités par le méthanol. En solution, l'aggrégation de chaînes moléculaires n'est possible que de part et d'autre d'un point de contact entre deux greffons de polyacrylonitrile. L'augmentation de la concentration en acrylonitrile des copolymères greffés étant due essentiellement au développement de la taille relative des greffons en pelotes l'ensemble des contacts possibles est réalisé pour une concentration plus faible en acrylonitrile que dans les copolymères statistiques (positions respectives des maxima de T_v Fig. 41). Ce comportement des copolymères greffés polystyrène-polyacrylonitrile n'est autorisé que par une relative flexibilité des chaînes de polystyrène ; si l'on remplace le polystyrène par un autre polymère dont les chaînes sont moins flexibles (ex : PMMA), les contacts entre greffons de polyacrylonitrile sont plus difficiles : LE DOAN (85) a observé effectivement une variation linéaire des T_v en fonction de la composition des copolymères greffés polyméthacrylate de méthyle-polyacrylonitrile. KOLB et IZARD (128) et BEEVERS et WHITE (97) donnent une image pour tenir compte des modifications de comportement des copolymères polyméthacrylate de méthyle-polyacrylonitrile et polystyrène-polyacrylonitrile. Dans ces derniers, les associations entre séquences acrylonitrile sont responsables de la formation de pseudo-cristallites de plus petite taille, pouvant entrer en contact et former par conséquent une structure plus dense.

Diverses formules ont été proposées pour relier T_v à la composition du copolymère. La plus répandue est celle proposée par GORDON et TAYLOR (129) et WOOD (130) :

$$(1) \qquad T_v = -\frac{1}{K}(T_v - T_{v_1})\frac{C_1}{C_2} + T_{v_2}$$

où $\begin{cases} C_1 \text{ et } C_2 \text{ sont les concentrations respectives en séquences 1 et 2} \\ T_{v_2} \text{ et } T_{v_1} \text{ les températures de transition vitreuse des homopolymères constitutifs 1 et 2.} \end{cases}$

et K une constante :

$$K = \frac{\Delta\beta_2}{\Delta\beta_1}$$

où $\Delta\beta$ est la variation du coefficient d'expansion spécifique $\frac{dV}{dT}$ lorsque l'on passe du mélange au verre.

ILLERS (99) a testé la validité de cette expression pour une grande variété de systèmes de copolymères statistiques. Nous avons de même tenté de l'adopter à notre système. Le comportement observé (Fig. 41) pour la variation des T_v des copolymères (greffés et statistiques) en fonction de leur composition, ne peut être décrit par l'expression (1).

Un cas analogue (maximum des T_v) est celui du système chlorure de vinyle-acrylate de méthyle. ILLERS attribue dans ce cas l'inobservation de (1) à une variation non linéaire en fonction de la concentration de β_m (coefficient d'expansion spécifique du mélange), à la différence de β_v (coefficient d'expansion spécifique du verre) dont la variation est linéaire. Une interprétation semblable pourrait être retenue dans notre cas : la variation de β_m des copolymères greffés polystyrène-polyacrylonitrile présente une irrégularité pour une concentration correspondant au maximum des T_v (même remarque pour les copolymères statistiques polystyrène-polyacrylonitrile).

CLIMIE et WHITE (131) ont examiné les propriétés en solution d'un grand nombre de copolymères statistiques de l'acrylonitrile dans divers mélanges solvant-non solvant et observé que la nature du comonomère est indifférente dans la détermination de la concentration du non solvant pour laquelle se forment des aggrégats. C'est pourquoi nous avons rapproché nos résultats se rapportant aux limites de solubilité des copolymères greffés polystyrène-polyacrylonitrile de ceux obtenus par LE DOAN (85) pour les copolymères greffés polyméthacrylate de méthyle-polyacrylonitrile. Cet auteur trouve un maximum de solubilité des copolymères polyméthacrylate de méthyle-polyacrylonitrile en solution dans le diméthylformamide, lorsque le paramètre de solubilité δ du non-solvant est compris entre deux des homopolymères constitutifs. Ce résultat, s'inscrivant d'ailleurs dans la théorie

générale de solubilité des polymères, est proche de ceux obtenus dans le présent travail (Tableau V et Fig. 44).

Néanmoins il est certain que les interactions polaires jouent un rôle prépondérant dans ces systèmes greffés ou même statistiques (il convient d'observer que paramètres de solubilité δ et polarités, définies par exemple par ε , constante diélectrique, évoluent dans le même sens) et peut-être la conformation "ségrégée" en solution des macromolécules de copolymère greffé (123) détermine-t-elle également en partie ces caractères de solubilité particuliers.

CONCLUSION

L'étude du greffage radiochimique direct de l'acrylonitrile sur le polystyrène a montré que dans nos conditions le rendement du polymère en macroradicaux était anormalement élevé et de plus que l'homopolymérisation du monomère était négligeable. Ceci ne peut s'expliquer que par l'existence de processus de transfert d'énergie de l'acrylonitrile au polystyrène.

L'étude de la radiolyse à l'air du polystyrène a montré que, comme dans le cas du polypropylène et du poly(chlorure de vinyle), une peroxydation en chaîne ne peut intervenir si le polymère est irradié à une température inférieure à sa température de transition vitreuse. La plastification du polymère permet d'abaisser la transition vitreuse à une température inférieure à la température ambiante. Nous avons pu montrer qu'une peroxydation en chaîne courte intervenait dans le cas d'une plastification par le benzène. Dans le cas du chloroforme il s'ajoute à l'effet de plastification un effet de sensibilisation du polystyrène aux radiations.

Les copolymères greffés obtenus par la méthode directe ont pu être séparés des traces d'homopolymère, malgré les interactions dipôle-dipôle très fortes existant en solution entre les chaînes de polyacrylonitrile, et fractionnés en composition. Les limites de solubilité des copolymères greffés fractionnés de différentes compositions ont été étudiées de même que leurs températures de transition vitreuse. Ces propriétés ont été rapprochées de celles de copolymères greffés comportant une séquence de polyacrylonitrile.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.J. CERESA, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" Interscience, New York, 1962, 2, 485
2. A. CHAPIRO, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Interscience, New York, 1962
3. J. SEBBAN-DANON, J. Chim. Phys., 1960, 57, 1123
4. J. SEBBAN-DANON, J. Chim. Phys., 1961, 58, 246
5. A. CHAPIRO, J. Polym. Sci., 1959, 34, 481
6. A.V. TOBOLSKY, D.J. METZ et R.B. MESROBIAN, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1942
7. A.V. TOBOLSKY, P.M. NORLING, N.H. FRICK et H. YU, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 3925
8. R.G. NORRISH et E.F. BROOKMAN, Proc. Roy. Soc. (London), 1939, A-171, 147
9. W.J. BENGOUGH et H.W. MELVILLE, Proc. Roy. Soc. (London), 1959, A-249, 455
10. G. ODIAN, M. SOBEL, A. ROSSI et R. KLEIN, J. Polym. Sci., 1961, 55, 663
11. W.M. THOMAS et J.J. PELLON, J. Polym. Sci., 1954, 13, 329
12. I.A. BERNSTEIN, E.C. FARMER, W.G. ROTCHILD et F.S. SPALDING, J. Chem. Phys., 1953, 21, 1303
13. A. BERNAS et J. DANON, J. Chim. Phys., 1956, 53, 418
14. A. BERNAS et M. BODARD, J. Polym. Sci., 1960, 48, 167
15. A. PREVOT-BERNAS, C. R. Acad. Sci. Paris, 1953, 237, 1686
16. D.S. BALLANTINE, P. COLOMBO, A. GLINES, B. MANOWITZ et D.J. METZ, B.N.L. Report, 1956, 81, 414
17. A. CHAPIRO, J. Polym. Sci., 1959, 34, 439
18. A. CHAPIRO, J. Polym. Sci., 1958, 29, 321
19. A. CHAPIRO, J. Polym. Sci., 1960, 48, 109

20. A. DAVENAS, Thèse, Orsay 1971

21. A. CHAPIRO et A.-M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR
J. Chim. Phys., 1966, 63, 863

22. A. CHAPIRO et A.-M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR,
J. Chim. Phys., 1963, 60, 1029

23. A. CHAPIRO, M. MAGAT et J. SEBBAN, Brevets n° 1 125 537 et 1 130 100 du C.N.R.S., 1956

24. J. DURUP et M. MAGAT, Brevet n° 1 130 100 du C.N.R.S., 1960

25. J. DURUP, J. Chim. Phys., 1959, 56, 873

26. J.C. BEVINGTON et D.E. EAVES, Nature, 1956, 178, 1112

27. C. WIPPLER, Brevet n° 1 166 793 de la Société Anonyme des Manufactures et Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain et Cirey, 1958

28. J.L. BOLLAND, Quart. Rev., 1949, 3, 1

29. L. BATEMAN, Quart. Rev., 1954, 8, 147

30. J.L. BOLLAND, Trans. Farad. Soc., 1948, 44, 669

31. J.L. BOLLAND, Proc. Roy. Soc. (London), 1946, A-186, 218

32. A.E. WOODWARD et R.B. MESROBIAN, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6189

33. M. DURUP, "Actions Chimiques et Biologiques des Radiations", Collection Haïssinsky, 4e série, (éd. Masson), Paris 1958, p. 18

34. M. DURUP, J. DURUP et M. MAGAT, 1960, "Large Radiation Sources in Industry", Conference Proceedings, Varsovie 1959, IAEA Vienne, p.19

35. N.A. BACH, Radiation Research Suppl. 1959, 1, 190

36. V.V. SARAEVA, Kinetika i Kataliz, 1965, 6, 537

37. G. ZEPPENFELD et L. WUCKEL, (1967), Proc. 2nd. Intern. Sympos. Rad. Chemistry, Tihany, Mai 1966, Acad. Sci. Hongrie, p. 765

38. A. CHAPIRO et T. CZVIKOVSZKY, J. Chim. Phys., 1969, 66, 1502

39. A. CHAPIRO, M. FOËX et A.-M. JENDRYCHOWSKA-BONAMOUR, Europ. Polym. J., 1971, 7, 1241

40. H. FISCHER, Proc. Roy. Soc. (London), 1968, A-302, 321

41. P. NEUDORFL, Koll. Zeit., 1967, B.224-2, 132

42. P. NEUDORFL, Koll. Zeit., 1967, B.224-1, 25

43. P. NEUDROFL, Koll. Zeit., 1967, B.204-1/2, 38

44. E.E. SCHNEIDER, Discuss. Farad. Soc., 1955, 19, 158

45. R.J. ABRAHAM et D.H. WHIFFEN, Trans. Farad. Soc., 1958, 54, 1291

46. W.W. PARKINSON et R.M. KEYSER, "The Radiation Chemistry of Macromolecules" (ed. Malcolm Dole), Academic Press, London, 1973, vol. II

47. A. CHARLESBY, J. Polym. Sci., 1953, 11, 513

48. A. CHARLESBY, "Atomic Radiation and Polymers", Pergamon Press, New York, 1960

49. L.M. ALBERINO et W.W. GRAESSLEY, J. Phys. Chem., 1968, 72, 4229

50. D.I.C. KELLS, M. KOIKE et J.E. GUILLET, J. Polym. Sci., 1968, A-1, 6, 595

51. A. CHARLESBY et W.H.T. DAVISON, Chem. Ind.(London), 1957, 232

52. E. LAWTON, J.S. BALWIT et R. POWELL, J. Polym. Sci., 1958, 32, 257

53. A.T. KORETSKII et A.V. ZUBKOV, Vysokomol. Soedin., 1967, 9, 789

54. W.C. SEARS et W.W. PARKINSON, J.Polym.Sci., 1956, 21, 325

55. O.A. GUNDER et V.S. KODA, Radiokhim. , 1969, 11, 119

56. A. HENGLEIN et W. SCHNABEL, "Current Topics in Radiation Research" (ed. M. Ebert et A. Howard), II, p. 1-68, North Holland Publi., Amsterdam, 1966

57. L.A. WALL et M. MAGAT, J. Chim. Phys., 1953, 50, 308 ; Modern Plastics, 1953, 30, 11, 111

58. A. CHAPIRO, J. DURUP, M. FOX et M. MAGAT (1954), Intern. Symp. Macromol. Chem., Milan-Turin ; (1955), Ricerca sci. Suppl., A-207

59. J. DURUP, J. Chim. Phys., 1957, 54, 739 ; 746

60. J. DURUP, J. Chim. Phys., 1958, 30, 533

61. M. DURUP, J. DURUP, F. KIEFFER et M. MAGAT (1958), Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genève, Nations Unies, 29, p. 143

62. M. ABADIE, Thèse, Strasbourg, 1972

63. M. FOX, C.R. Acad. Sci. Paris, 1953, 237, 1682 ; (1955), Symposium on Radiobiology, Butterworths Scientific Publications, London, 1954, p. 61

64. A. HENGLEIN et C. SCHNEIDER, Z. Physik. Chem., (Frankfurt), 1958, [illegible], 56

65. A. HENGLEIN, K. HEINE, W. HOFFMEISTER, W. SCHNABEL, C. SCHNEIDER et H. URL, Proc. 2nd Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genève, Nations Unies, 1958, 29, 206

66. V.A. MYAGCHENKOV, E.V. KUZNETSOV, O.A. ISKHAKOV et V.M. LICHKINA, Vysokomol. Soedin., 1963, 5, 724

67. P. CORDIER, J. Chim. Phys., 1967, 64, 439

68. O. FUCHS, Kolloidchen. Macromol. Naturstoffe, 1958, 18, 75

69. O. FUCHS, Makromol. Chem., 1962, 58, 65

70. Y. GALLOT, Thèse, Strasbourg 1964

71. S. TERAMACHI, H. TOMIOKA et M. SOTOKAWA, J. Macromol. Sci.-Chem., 1972, A-6, 97

72. S. TERAMACHI et T. FUJIKAWA, J. Macromol. Sci.-Chem., 1972, A-6, 1393

73. Y. SHIMURA, I. MITA et H. KAMBE, J. Polym. Sci., 1964, B-2, 403

74. E.E. WALKER, J. Appl. Chem., 1952, 2, 470

75. M. K. PHIBBS, J. Phys. Chem., 1955, 59, 346

76. M.F. LLAURO, A. BANDERET et G. RIESS, Bull. Soc. Chim., 1970, 136

77. W. R. KRIGBAUM et J.P. FLORY, J. Polym. Sci., 1953, 11, 37

78. A. CHAPIRO et G. PALMA, J. Appl. Polym. Sci., 1966, 10, 955

79. L.J. BELLAMY, "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules", éd. Methuen, Londres 1958

80. F. JABERG, Thèse 3e cycle, Orsay 1974

81. A. CHAPIRO, J. Polym. Sci., 1959, 34, 481

82. T.H. NGUYEN-THI, Thèse, Paris 1974

83. R.B. BEEVERS, Polymer (London), 1967, 8, 419

84. R.B. BEEVERS, Polymer (London), 1968, 9, 535

85. A. CHAPIRO et T. LE DOAN, Europ. Polym. J., 1973, 13, 455

86. H. HEUSINGER et A. ROSENBERGERG, "Symposium on Large Radiation Sources for Industrial Processes", (Ed. E.R.A. Beck), IAEA Vienne, 1969, p. 151

87. Kh. S. BAGDASAR'YAN et R.I. MILYUTINSKAYA, Problemy Org. Reaktsii, Akad. Nauk Ukr. S.S.R., Otdel. Fiz. Mat. i Khim. Nauk, 1953, 88

88. H.H. G. JELLINEK, J. Polym. Sci., 1949, 4, 1

89. H. NORMANT, "Chimie Organique" (éd. Masson), Paris, 1963, p. 254

90. H.H.G. JELLINEK, J. Polym. Sci., 1948, 3, 850

91. R. VOLTZ, Rad. Res. Reviews, 1968, 1, 301

92. J. KLEIN, résultats non publiés.

93. S.V. STARODUBTSEV et A.G. SIZYKH, Radiats. Norusheniya Trerd. Telakh Zhidk., 1967, 110-12

94. T. GAÜMANN et J. HOIGNE, "Aspects of Hydrocarbon Radiolysis" Academic Press, London & New York, 1968

95. G. CHAMPETIER, M. FONTANILLE et P. SIGWALT, C.R Acad. Sci. Paris, 1960, 250, 3653

96. J. BRANDRUP et E.H. IMMERGUT, "Polymer Handbook", Interscience, New York, 1965, III 71 (22 réf.) et III 72 (13 réf.)

97. R.B. BEEVERS et E.F.T. WHITE, Polymer Letters, 1963, 1, 171

98. G. BRAUN et A.J. KOVACS, (1965) "Physics of non crystalline solides" Proceedings of the International Conference, Delft, Juil. 1964, (éd. N.H.P.C.), p. 303

99. G.S. KOLESNIKOV et M.G. AVETYAN, Izv. Akad. Nauk. Arm. S.S.R., 1958, 11, 201

100. K.H. ILLERS, Koll. Zeit., 1963, 190, 16

101. R. BENSASSON et A. BERNAS, J. Polym. Sci., 1958, 30, 163

102. C.H. BAMFORD et A.D. JENKINS, Proc. Roy. Soc. (London), 1953, A-212, 515 ; 1955, A-228, 220

103. R.K. LAIRD, A.G. MORELL et L. SEED, Disc. Farad. Soc., 1956, 22, 126

104. A. PREVOT-BERNAS et J. SEBBAN-DANON, J. Chim. Phys., 1956, 53, 418

105. R. BENSASSON, M. DURUP, A. DWORKIN, M. MAGAT, R. MARX et M. SZWARC, Disc. Farad. Soc., 1964, 36, 177

106. T.S. NIKITINA et Kh. S. BAGDASAR'YAN, Sbornik Rabot po Radiatsionnoï Khimii, Académie des Sciences d'U.R.S.S., Moscou, 1955, 183

107. L.A. FRANKS, J. Polym. Sci., 1964, B-2, 581

108. O.N. KARPUKHIN, T.V. POKHOLOK et V.Ya. SHLYAPINTOKH, Vysokomol. Soedin., 1971, A-13, 22

109. F.P. ABRAMSON et R.F. FIRESTONE, J. Phys. Chem., 1966, 70, 3596

110. A. BOUBY et A. CHAPIRO, J. Chim. Phys., 1955, 52, 645

111. E.N. WEBER, P.F. FORSYTH et R.H. SCHULER, Radiation Research, 1955, 3, 68

112. R.A. BACK, E.A. CHERNIAK, E. COLLINSON, W. COOPER, F.S. DAINTON, G.M. MEABURN, N. MILLER, W.H. STAFFORD, G.A. SWAN, P.S. TIMMONS, D.C. WALKER et D. WRIGHT, Proced. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneve, United Nations, 1958, 29, 115

113. E.A. CHERNIAK, E. COLLINSON, F.S. DAINTON et G.M. MEABURN, Proc. Chem. Soc. (London), 1958, 54

114. J.W. SCHULTE, J. F. SUTTLER et R. WILHEIM, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 2222

115. J. TEPLY et J. BEDNAR, Proc. 2nd. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genève, Nations Unies, 1958, 29, 71

116. A. CHAPIRO, "Radiation Chemistry of Polymeric Systems", Interscience, New York, 1962, p. 274

117. A.A. MILLER et F.R. MAYO, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 1017

118. F.R. MAYO, A.A. MILLER et G.A. RUSSELL, J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, 2500

119. R.L. SCOTT et M. MAGAT, J. Chim. Phys., 1945, 14, 172

120. M. MAGAT, J. Chim. Phys., 1949, 46, 344

121. G. CHAMPETIER et L. MONNERIE, "Introduction à la Chimie Macromoléculaire", (éd. Masson) Paris 1969

122. G. GEE, Trans. Farad. Soc., 1942, 38, 147

123. A. DONDOS, D. FROELICH, P. REMPP et H. BENOIT, J. Chim. Phys., 1967, 64, 1012

124. V. Ye. ESKIN et O.Z. KOROTKINA, Vysokomol. Soedin., 1970, A-12, 2216

125. R.J. KERN, J. Polym. Sci., 1956, 21, 19

126. A.M. SAUM, J. Polym. Sci., 1960, 42, 57

127. E.L. ZHUKOVA, Opt. i Spektroskopiya, 1958, 4, 750

128. H.J. KOLB et E.F. IZARD, J. Appl. Phys., 1949, 20, 564

129. M. GORDON et J.S. TAYLOR, J. Appl. Chem., 1952, 2, 493

130. L.A. WOOD, J. Polym. Sci., 1958, 28, 319

131. I.E. CLIMIE et E.F.T. WHITE, J. Polym. Sci., 1960, 47, 149